Über die Reduktion von unsymmetrischen Nitrodiaryl-äthylenen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Wolfgang Josten

aus Müsen, Kreis Siegen

BONN 1938

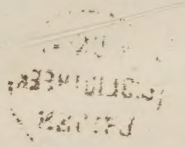
L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Referent: Prof. Dr. *Robert Wizinger*
Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. *Paul Pfeiffer*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Meinem verehrten Onkel, Pfarrer Hans Josten,
in Dankbarkeit!



Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Reduktion der bisher noch kaum bearbeiteten Gruppe der $\alpha\alpha$-Diaryl-β-nitroäthylene zu untersuchen.

Die Reduktion aliphatischer Nitrokörper führt bekanntlich je nach der angewandten Reduktionsmittelmenge zu Hydroxylaminen oder Aminen. Die Reduktion wird meist mit Zinnchlorür und Salzsäure durchgeführt. [1])

Die mannigfaltigen Reduktionsprodukte und -Methoden der aromatischen Reihe der Nitroverbindungen hier im Einzelnen anzuführen, erübrigt sich wohl. Es seien nur kurz die wesentlichsten Ergebnisse zusammengefaßt. In stark sauren Medien entstehen mit den gebräuchlichen Reduktionsmitteln direkt die Amine. In neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen erhält man Hydroxylamine, und endlich in alkalischer Lösung die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. Im allgemeinen lassen sich die aromatischen Nitrokörper leichter bis zur Aminstufe reduzieren als die aliphatischen.

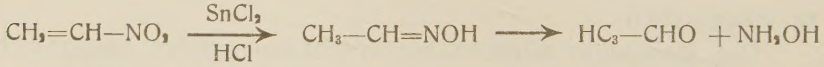
Anders liegen die Verhältnisse bei den einfachen, rein aliphatischen Nitroäthylenen. Hier wurden Reduktionsprodukte, welche noch die Äthylengruppe enthalten, bisher überhaupt nicht beobachtet. Es ist höchstwahrscheinlich, daß zunächst Hydroxylamine entstehen; diese lagern sich sofort in die tautomeren Oxime der Acetaldehydderivate um:

$$(Alkyl)_2C{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow (Alkyl)_2C{=}CH{-}NHOH \longrightarrow (Alkyl)_2CH{-}CH{=}NOH$$

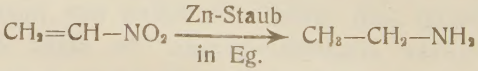
[1]) V. Meyer, B. 24 (3528) (4243); 25 (1714).

So gibt Dimethyl-nitroäthylen mit Al-Amalgam oder mit Zinkstaub und wenig Eisessig das Oxim des Dimethylacetaldehyds (Isobutyraldehyd) [1])

Ganz entsprechend gibt das einfache Nitroäthylen das Oxim des Acetaldehyds bzw. seine Aufspaltungsprodukte: Acetaldehyd und Hydroxylamin. [2])



In den Oximen ist die Äthylenbindung verschwunden; die Oxime gehören der Äthanreihe an. Naturgemäß führt energische Reduktion nun zu Äthyl-aminderivaten und nicht zu Äthylenaminen. Zum Beispiel wird Nitroäthylen zu Äthylamin reduziert: [2])



Aldimide, welche durch Reduktion der Aldoxime oder durch tautomere Umlagerung aus den Äthylenaminen entstehen könnten, scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein.

Bemerkenswert ist, daß in einem Falle doch die Darstellung eines Äthylenamins gelungen ist, jedoch aus einem Nitroäthylen, dessen β-C-Atom außer der Nitrogruppe noch eine Carbäthoxy-Gruppe trägt. $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-nitro-β-carbäthoxy-äthylen gibt, wie B o u v e a u l t und W a h l feststellten, das entsprechende Äthylenamin:

---

[1]) C. Bouveault und A. Wahl, C. r. 134 (1145).
[2]) Wieland und Sakelarios, B. 52, 1 (899).

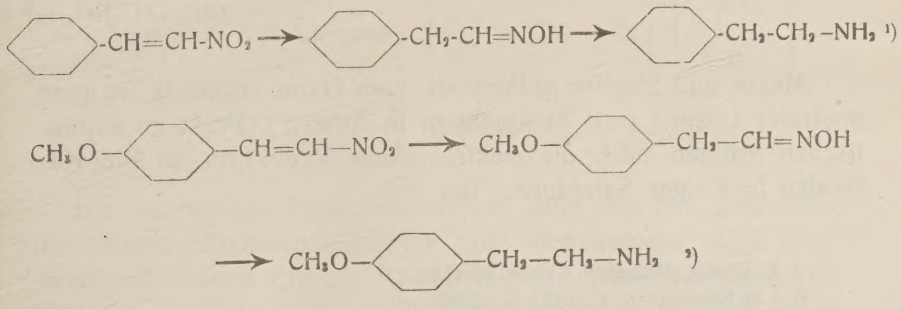
Die Forscher machen das Fehlen eines H-Atoms an dem die Nitrogruppe tragenden C-Atom für das Ausbleiben der Umlagerung verantwortlich.

Ganz die gleichen Verhältnisse liegen nun auch bei den Monoaryl-nitroäthylenen vor. Reduktionen von α-Aryl-β-nitroäthylenen sind vor allem wegen des Interesses, das sie für die Synthese physiologisch hoch wirksamer Stoffe, wie Adrenalin, Hordenin, Meszcalin und andere Alkaloide der Phenyläthylamin- und Isochinolinreihe haben, bereits in mannigfaltigster Weise durchgeführt worden.

Da die Nitroäthylene sich durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Nitromethan leicht darstellen lassen, ist hier große Variationsmöglichkeit gegeben. Beim systematischen Durchsehen der Literatur ergibt sich sofort, daß noch nicht einmal alle einfachen Fälle bearbeitet sind.

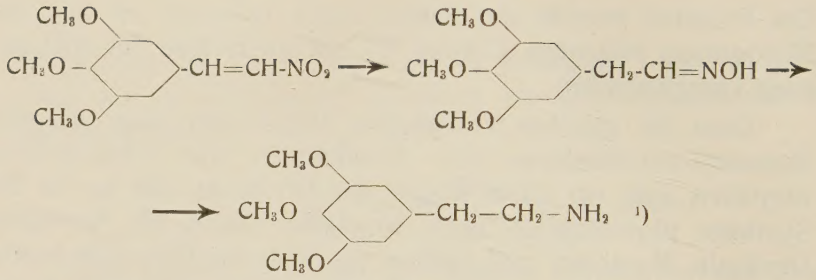
Die Reduktion zur Oximstufe wird fast ausnahmslos mit Zinkstaub in wenig Eisessig oder mit Al-Amalgam in Alkohol und sehr wenig Säure durchgeführt, zum Äthylamin wird dann meist mit Natriumamalgam in stärker sauren (essigsauren) Lösungen reduziert.

Es seien nur einige einfache Beispiele angeführt:



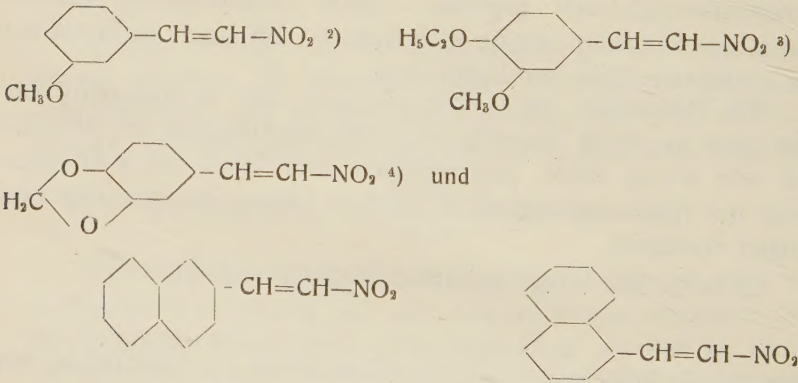
[1]) A. Sonn und A. Schellenberg, B. 50 (1515).

[2]) W. Rosenmund, B. 42 (4778).



Meszcalin

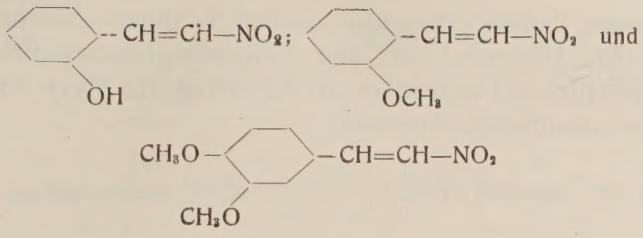
Unter ähnlichen Bedingungen mit denselben Reduktionsmitteln wurden reduziert:



Meyer und Sieglitz reduzieren zum Oxim erstmalig in ganz neutraler Lösung (mit Al-Amalgam in Äther). Direkt zu aliphatischen Aminen führt die elektrolytische Reduktion an Blei-Kathoden in 5%iger Salzsäure. Bei

---

[1]) E. Späth, Monatsh. Chem. 40 (144).
[2]) I. B. Shoesmith, C. 1927 II (2390).
[3]) E. Späth und Dobrowski, B. 55, 2 (1279).
[4]) W. Rosenmund, B. 43 (3412).
[5]) Fr. Meyer und A. Sieglitz, B. 55, 2 (1835/59) 1922.

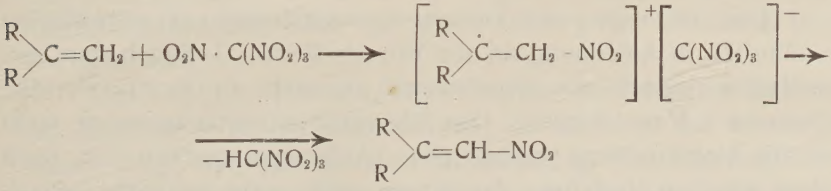


wurde diese Reduktion beschrieben.[1])

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reduktion an Nitrostyrolen in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Zinkstaub oder Aluminiumamalgam ausnahmslos zur Bildung der Arylacetaldoxime führt. Reduktion in stärker saurer Lösung (elektrolitisch oder mit Natriumamalgam) führt dagegen zu den entsprechenden Aryläthylaminen.

Meine Aufgabe sollte, wie schon eingangs gesagt, die sein die Reduktion der $\alpha\alpha$-Diaryl-β-nitro-äthylene zu untersuchen.

$\alpha\alpha$-Diaryl-β-nitro-äthylene erhält man nach R. Wizinger und J. Bulich[2]) durch Umsatz der Diarylläthylene mit Tetranitromethan. Dabei entstehen zunächst salzartige Anlagerungsprodukte, die durch Abspaltung von Trinitromethan die Nitroäthylene ergeben:



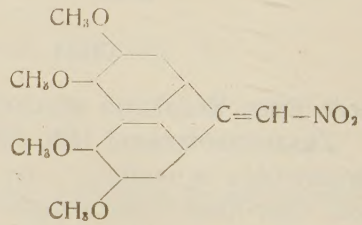
Die salzartigen Zwischenprodukte sind nur bei den stark positivierten Äthylenen beständig. Bei den weniger stark positivierten Äthylenen tritt die Abspaltung des Trinitromethans von selbst ein. Bei den stark positivierten Äthylenen muß sie durch

[1]) T. Kondo, C. 1929 I (1112).
[2]) J. Bulich, Diss. Bonn 1933.

Alkali oder Pyridin erzwungen werden.[1]) Bulich beschreibt das Dianisyl-(I), Diveratryl-(II), und Tetramethyldiaminodiphenyl-nitroäthylen (III) und außerdem in β-Stellung mit Alkyl- oder Arylgruppen substituierte Äthylene:

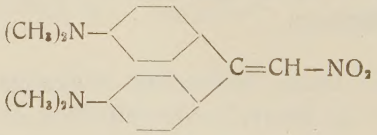
I

Gelbe Kristalle, Smp. 115° C.



II

Orange Kristalle, Smp. 104° C.



III.

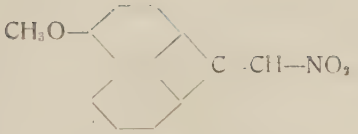
Rote Kristalle, Smp. 181° C.

Aus Diphenyläthylen erhielt er mit Tetranitromethan kein definiertes Produkt.

Das Dianisyl- und Tetramethyldiaminodiphenyl-nitroäthylen stellte ich in Anlehnung an die Vorschrift von J. Bulich dar, vereinfachte jedoch die Arbeitsweise. (Umsatz in Aceton-Pyridin, Näheres s. Versuchsteil.) Das Diveratryl-nitroäthylen wurde nicht in die Untersuchung einbezogen. Außerdem gewann ich nach dem gleichen Verfahren das bisher noch nicht bekannte Anisyl-phenyl-(IV) und Dimethylaminodiphenyl-nitroäthylen (V):

---

[1]) Zum Mechanismus der Substitutiousreaktionen und dem Begriff der Positivierung sei auf die Dissertation von B. Cyriax, Bonn 1936, und vor allem von M. Heilmann, Bonn 1937, hingewiesen. Daselbst Angabe weiteren Schrifttums.



IV.

Gelbe, spießige Nadeln, Smp. 103,5° C.

V.

Hellrote Kristalle, Smp. 122/23° C.

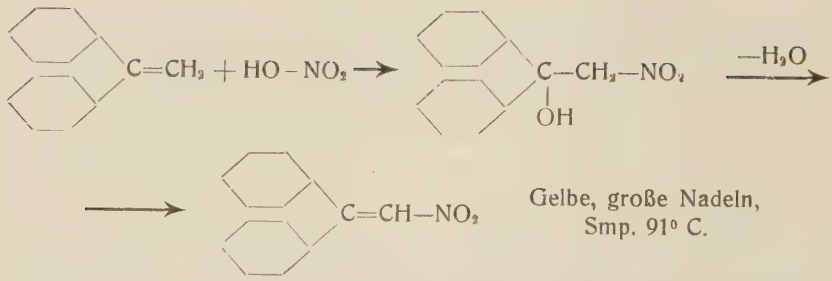
Anisylphenyläthylen reagiert infolge seiner geringen Positivierung mit Tetranitromethan langsamer als die stärker positivierten Äthylene. Der Umsatz ist erst nach mehreren Stunden bei Zimmertemperatur beendet, während die Reaktion zwischen Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und Tetranitromethan in Aceton und Pyridin bei 0° C schon nach wenigen Augenblicken beendet ist.

Bei der Darstellung des Dimethylaminodiphenyl-nitroäthylens entstehen jedoch dunkle, harzige Massen, wenn nicht bestimmte Bedingungen genau eingehalten werden. Ein bereits kristallines Rohprodukt erhält man, wenn darauf geachtet wird, daß man die Komponenten in genügend großer Verdünnung bei etwa 0° C zusammenbringt, außerdem darauf sieht, daß nie freies Tetranitromethan im Überschuß zum Äthylen vorhanden ist, etwa an der Eintropfstelle. (Was durch langsames Zugeben der Tetranitromethanlösung, aber vor allem durch gutes Umrühren leicht erreicht wird.)

Das Diphenyl-nitroäthylen ist bereits vor längerer Zeit von R. Anschütz [1]) beschrieben worden; er stellte es auf einem anderen Wege dar, nämlich durch Einwirkung von Eisessig-Salpetersäure auf Diphenyläthylen. Hierbei bildet sich zunächst ein Anlagerungsprodukt von Salpetersäure an das Äthylen, das *αα*-Diphenyl-*β*-nitro-äthanol:

---

[1]) Anschütz und Romig, Ann. 233 (336); Anschütz und Hilbert, B. 54, 2 (1854).



Gelbe, große Nadeln,
Smp. 91° C.

Das $\alpha\alpha$-Diphenyl-β-nitroäthanol spaltet nun aber im Gegensatz zu dem bei der Diphenyläthylendarstellung aus Phenylmagnesiumbromid und Acetophenon als Zwischenprodukt auftretenden $\alpha\alpha$-Diphenyläthanol, nur recht schwer Wasser ab. Während das einfache Diphenyläthanol bereits durch die Einwirkung von ätherischer Salzsäure quantitativ in Diphenyläthylen übergeht, muß man das β-Nitroäthanol lange Zeit (24 Stunden) mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid behandeln [1]), um einigermaßen vollständige Wasserabspaltung zu erreichen. Äther und Salzsäuregas sind hier unwirksam.

Die von mir dargestellte Substanz (s. Versuchsteil) zeigt einen etwas höheren Schmelzpunkt, als Anschütz angibt. Um sicher zu gehen, nicht etwa ein im Phenylkern nitriertes Diphenyläthylen erhalten zu haben, wurde ein oxydativer Abbau durchgeführt. Das entstehende Benzophenon beweist eindeutig, daß die Nitrogruppe im aliphatischen Teil des Moleküls sitzt.

Auch das Anisylphenyl- und Dianisyläthylen habe ich mit Salpetersäure in Eisessig zu den entsprechenden β-Nitroäthylenen nitrieren können. Das beim Diphenyläthylen als Zwischenprodukt auftretende Äthanolderivat konnte hierbei nicht isoliert werden, vielmehr entsteht bei beiden direkt das Nitroäthylen. Die Ausbeuten bei der Nitrierung betragen 30—35%. Die Hauptmenge

[1]) Anschütz verwendet Acetylchlorid allein, doch habe ich festgestellt, daß ein Gemisch mit Essigsäureanhydrid sicherer wirkt und ein reineres Nitroäthylen liefert.

des angewandten Äthylens gibt ölige Zersetzungsprodukte. Zunächst wurde in diesen Ölen das β-Nitroäthanolderivat vermutet. Sie wurden also mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid behandelt. In keinem Falle führten diese Versuche zu den gesuchten Nitroäthylenen, vielmehr wird die Substanz beim Kochen immer dunkler. Das schließlich nach dem Zersetzen mit Wasser ausfallende Produkt ist ein völlig undefinierbares Harz. Es müssen also andere Reaktionen bei der Nitrierung dieser Äthylene durch Salpetersäure in Eisessig stattgefunden haben.

Das bei allen Nitrierungsversuchen beobachtete Auftreten nitroser Gase deutet wohl auf eine oxydative Zersetzung der Äthylene durch Salpetersäure hin. Schon Anschütz weist auf das Auftreten kleiner Mengen Benzophenon hin, die er regelmäßig bei der Aufarbeitung der Nitrierungsprodukte von Diphenyläthylen isolierte.

Es wurde außerdem versucht, durch Kondensation von Nitromethannatrium mit Benzophenondichlorid zu Diphenyl-β-nitroäthylen zu gelangen. Diese Versuche führten jedoch, auch nach mannigfacher Abänderung der Bedingungen, nicht zum Ziel.

Weiterhin ließ ich das von Fr. Francis [1]) als gelindes Nitrierungsmittel empfohlene Benzoylnitrat auf Diphenyläthylen einwirken. Die Reaktion verlief jedoch in einer völlig anderen Richtung als erwartet wurde.

Die aus dem Reaktionsgemisch isolierte Substanz war farblos, stickstoffrei und zeigte den Schmelzpunkt 156°C, während der Nitrokörper bei 91°C schmilzt. Die Analyse ergab das Atomverhältnis C_7H_6O. In der Literatur ist eine Substanz mit gleichem Atomverhältnis, aber dreifacher Molekulargröße beschrieben, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 156° C besitzt; es ist der von E. P. Kohle und E. M. Nygaard [2]) dargestellte $\alpha\alpha$-Diphenylglykol-α-benzoesäureester, $C_{21}H_{18}O_3$. Die beiden For-

---

[1]) Fr. Francis, B. 39, 4 (3798) 1906.

[2]) E. P. Kohle und E. M. Nygaard, Amm. soc. 55 (313).

scher erhielten die Substanz unter anderem aus Diphenyläthylenoxyd und Benzoesäure:

Von anderer Seite [1]) ist die Verbindung auch aus Diphenyläthylenoxyd und Benzopersäure erhalten worden.

Durch Behandeln mit alkoholischem Alkali wird, wie Kohle und Nygaard zeigten, der Ester aufgespalten zu Benzoesäure und Diphenylglykol vom Smp. 121° C. Tatsächtlich erhielt ich auch auf diese Weise aus meinem Produkt eine bei 121° C schmelzende Verbindung, die auch sonst die gleichen Eigenschaften zeigt wie das Diphenylglykol. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß der Benzoesäureester des Diphenylglykols vorlag.

Über die Entstehungsweise des Diphenylglykolmonobenzoats aus Diphenyläthylen und Benzoylnitrat bzw. dessen Zersetzungsprodukte, können einstweilen nur Vermutungen ausgesprochen werden. Vielleicht findet zunächst Oxydation zu Diphenyläthylenoxyd und anschließend Anlagerung von Benzoesäure statt.

Als Darstellungsmethode des Nitro-diphenyläthylens bleibt also zunächst nur die der direkten Nitrierung mit Salpetersäure als einzige bestehen.

Für den Verlauf der Reduktionen an diesen Diarylnitroäthylenen lassen sich zunächst drei Möglichkeiten voraussehen:

1. Wie bei den Reduktionen an Nitrostyrolen entstehen auch hier Diarylacetaldoxime bzw. deren Verseifungsprodukte, die Diarylacetaldehyde.
2. Es entstehen die bisher noch nicht beobachteten, aber infolge des typisch aromatischen Charakters der Diaryl-

[1]) Bodendorf, Diss. Königsberg 1922.

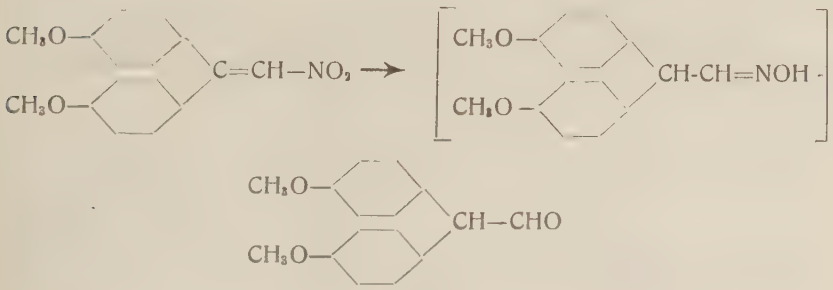
äthylene sehr wohl als existenzfähig denkbaren Diaryl-äthylen-amine.

3. Die Reduktion führt direkt zu Diaryläthylaminen. Dies wird bei Anwendung schwacher Reduktionsmittel nur dann eintreten, wenn die Diarylnitroäthylene leichter reduzierbar sein sollten als die Monoarylnitroäthylene.

Bei der Anwendung energischer Reduktionsmittel sind Diaryläthylamine zu erwarten. Versuche in dieser Richtung sollten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

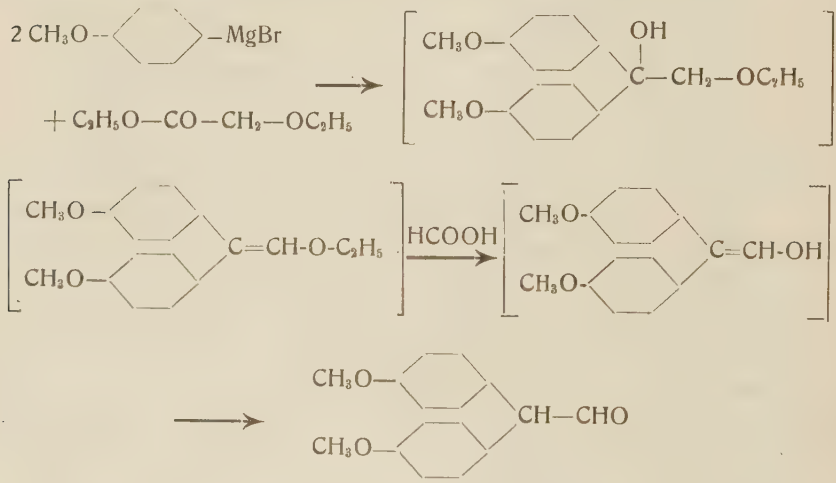
Es wurde vielmehr zunächst das als mildes Reduktionsmittel oft benutzte Zinnchlorür in schwach saurer Lösung angewandt. Da Zinnchlorür bei vorsichtiger Arbeitsweise Nitrokörper vielfach nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert, war zu erwarten, daß auf diesem Wege Diarylacetaldoxime bzw. Diarylacetaldehyde entstehen würden. Es gelang jedoch nur in einem Falle, diese Reaktion zu verwirklichen:

Aus Dianisyl-nitroäthylen erhält man durch Einwirkung von Zinnchlorür bei Gegenwart von Wasser und Eisessig direkt das Verseifungsprodukt des Dianisyl-acetaldoxims, den Dianisylacetaldehyd:



Zur Identifizierung wurde derselbe Aldehyd zunächst nach

einer Vorschrift von M. Tiffenau und A. Orekhoff [1]) aus Anisylmagnesiumbromid und Äthoxyessigester gewonnen:



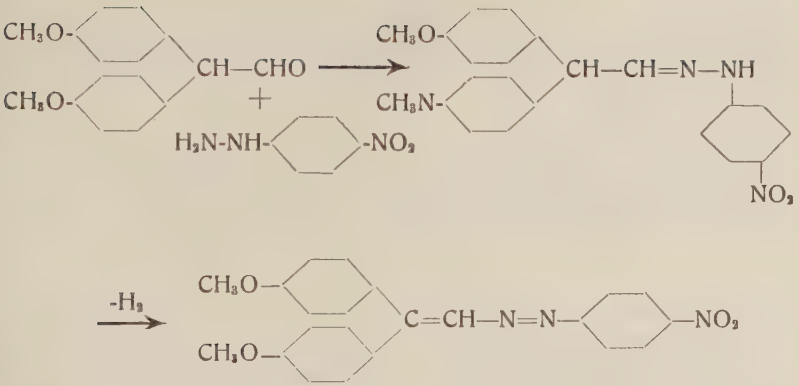
Der auf diesem Wege dargestellte Körper ist identisch mit dem oben beschriebenen Reduktionsprodukt aus Dianisyl-nitroäthylen.

Zur weiteren Charakterisierung des von mir dargestellten Aldehyds wurde zunächst das Semicarbazon dargestellt. Es zeigt die gleichen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Löslichkeiten), wie das ebenfalls von Tiffeneau und Orekhoff beschriebene Semicarbazon des Dianisylacetaldehyds.

Es wurde nun weiter versucht, ein Nitrophenylhydrazon dieses Aldehyds darzustellen: Behandelt man den Aldehyd in der üblichen Weise mit p-Nitrophenylhydrazin, so erhält man nicht das erwartete Hydrazon, sondern das von Cyriax [2]) beschriebene p-Nitrophenylazo-*αα*-dianisyläthylen. Das Hydrazon ist also sofort dehydriert worden:

---

[1]) M. Tiffenau und A. Orekhoff, Bull. Soc. Ch. d. Fr. 33 (1832) 1923.
[2]) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936.



Inwieweit hier das freie Phenylhydrazin, wie bei der Osazonbildung, oder etwa Luftsauerstoff dehydrierend gewirkt haben, bleibt zunächst dahingestellt.

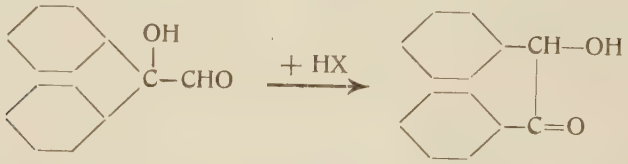
Der Umsatz mit Dinitro- und Trinitrophenylhydrazin führt zu gut kristallisierenden Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkt, aber nicht zu den Azokörpern (die ebenfalls von B. Cyriax beschrieben sind). Ob tatsächlich in diesen beiden Fällen Hydrazone gebildet wurden, kann im Hinblick auf die unschönen Analysenergebnisse der sonst recht beständig und einheitlich erscheinenden Substanzen nicht mit Sicherheit gesagt werden. Eine eingehende Untersuchung dieser Frage wurde einstweilen zurückgestellt, da sie vom Hauptthema zu weit ablenkt.

Aus den anderen Nitroäthylenen konnte mit Zinnchlorür unter den gleichen Bedingungen nur in einem Falle, nämlich beim Nitrodiphenyläthylen, eine einheitliche Verbindung gefaßt werden. In allen anderen Fällen wurden nur völlig uneinheitliche, vielfach harzige Produkte erhalten.

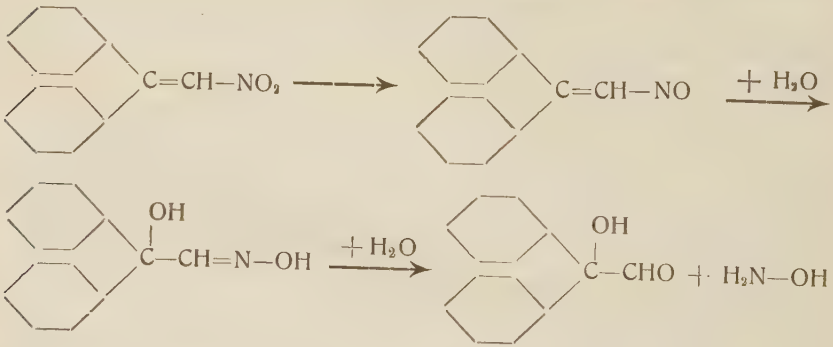
Das Reaktionsprodukt aus Nitrodiphenyläthylen ist jedoch nicht der erwartete Diphenylacetaldehyd, sondern Benzoin. Der Umsatz verläuft mit guter Ausbeute.

Die zunächst auffallend erscheinende Bildung von Benzoin

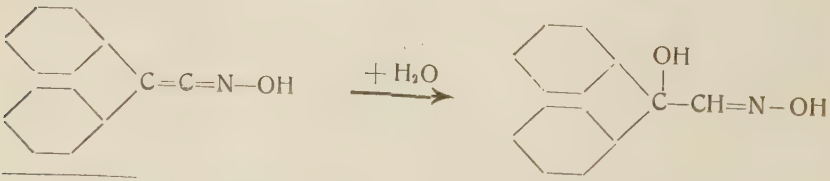
wird durch folgende Tatsachen verständlich: S. Danilow [1]) zeigte, daß Diphenyl-oxy-acetaldehyd sich in saurer Lösung quantitativ zu Benzoin umlagert:



Der Diphenyl-oxy-acetaldehyd steht auf gleicher Oxydationsstufe wie das Nitroso-diphenyläthylen; aus dieser Verbindung kann man ihn sich durch Umsatz mit zwei Mol Wasser entstanden denken:



Dieser Reaktionsverlauf ist zunächst hypothetisch. Es soll dahingestellt bleiben, ob der Nitrosokörper selbst oder seine tautomere Form, das Diphenyl-ketenoxim, Wasser anlagert:



[1]) S. Danilow, B. 60, 2 (2390).

Man kann auch noch andere Möglichkeiten in Betracht ziehen. Das Wesentliche ist, daß die Reduktion nicht über die Stufe des Nitrosokörpers hinaus geht und daß in dieser Stufe Abspaltung des Stickstoffs und Umlagerung eintritt, sodaß weitere Reduktion nicht mehr stattfinden kann. Die Addition von Wasser verläuft so schnell, daß auch bei Anwendung eines Überschusses von Zinnchlorür (s. Versuchsteil) die Reduktion nicht anders verläuft.

Reduktionsversuche mit Zinkstaub in durch Alkohol verdünntem Eisessig führten bei keinem Nitroäthylen zu faßbaren Produkten. Die durch die stärker reduzierende Wirkung des Zinkstaubs wahrscheinlich entstehenden Äthylenamine sind, wie später gezeigt wird, in sauren Lösungen sehr unbeständig und zersetzen sich zu Harzen, aus denen keine definierten Verbindungen mehr isoliert werden können. Nur in zwei Fällen gelang es mit Zinkstaub, aber unter anderen Bedingungen, kristallisierte Verbindungen zu erhalten:

Von der Erkenntnis ausgehend, daß die freien Amine recht unbeständige Verbindungen sind, wurde versucht, sie in Form ihrer N-Acetylderivate durch Acetylierung im Augenblick ihrer Entstehung abzufangen: Die Reduktion von Dimethylamino- und Tetramethyldiamino-diphenyl-nitro-äthylen mit Zinkstaub in Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch führt tatsächlich zu schön kristallisierenden, recht beständigen Substanzen. Die Analysen sprechen für das Vorliegen von acetylierten Äthylenaminen. Dieselben Verbindungen wurden noch auf einem anderen Wege gewonnen, der eindeutigere Schlüsse über ihre Konstitution zuläßt. Ich werde daher an späterer Stelle eingehender auf sie zurückkommen.

Die bisher benutzten Reduktionsmittel können nur angewandt werden, wenn die entstehenden Reduktionsprodukte einigermaßen unempfindlich gegen Wärme und Säure sind. In der Kälte oder in neutralen Lösungen setzt der Reduktionsvorgang meist nich ein und wird fast nie zu Ende geführt.

Es zeigte sich nun, daß das Natriumhydrosulfit ein für die Ziele dieser Arbeit weit geeigneteres Reduktionsmittel ist, als die bisher angewandten. Zunächst einmal kann in völlig neutraler Lösung gearbeitet werden. Dann setzt die Reduktion schon bei tiefer Temperatur ein und ist sehr schnell beendet, sodaß Nebenreaktionen zurücktreten. Endlich sind die aus dem Natriumhydrosulfit entstehenden Natriumsalze leicht in Wasser löslich und reagieren nicht mit den Reduktionsprodukten. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische wird durch alle diese Eigenschaften wesentlich vereinfacht. Die Reduktionsprodukte können in kürzester Zeit abgeschieden und abfiltriert werden.

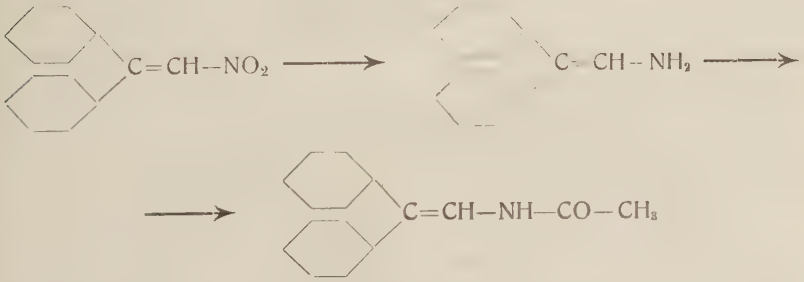
Die bisher in den Kreis der Untersuchung gezogenen Nitroäthylene, das sind Diphenyl-, Anisylphenyl-, Dianisyl-, Dimethylaminodiphenyl- und Tetramethyldiaminodiphenyl-nitroäthylen, führen alle bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit zu direkt kristallin anfallenden Verbindungen, die jedoch auch alle äußerst unbeständig sind.

Im Folgenden sollen nun die bei der Reduktion der einzelnen Nitroäthylene ermittelten Tatsachen geschildert werden.

Diphenyl-nitroäthylen wird von Natriumhydrosulfit in Aceton-Wasser in wenigen Augenblicken reduziert. Die Reaktion ist stark exotherm. Man beobachtet dabei das Auftreten einer farbigen (orange bis roten) Zwischenstufe. Beim Abkühlen des warm gewordenen Reaktionsgemisches scheidet sich ein Körper in schönen farblosen Blättchen ab. Diese Verbindung ist, allerdings mit großen Verlusten, aus Aceton oder Alkohol umkristallisierbar, und zeigt den Schmelzpunkt 127° C. Sie ist sehr unbeständig, selbst im Vakuumexicator zersetzt sie sich nach einiger Zeit. An der Luft, aber auch in verschlossenen Gefäßen, verharzt die Substanz nach wenigen Tagen und färbt sich dabei dunkelbraun. Bei der Zersetzlichkeit der Verbindung sind die Analysenwerte nicht sehr schön, aber dennoch gut mit der Summenformel $C_{14}H_{13}N$ (Diphenyläthylen-amin) vereinbar. Die Ver-

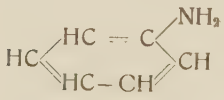
bindung zeigt, ähnlich wie Diphenyläthylen, mit H_2SO_4 gelbe Halochromie. Die Äthylenbindung ist also noch vorhanden.

Das Vorhandensein einer Aminogruppe ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Mit trockenem HCl-Gas entsteht ein farbloses Chlorhydrat, daß jedoch äußerst hydrolysenunbeständig ist. Die HCl-Abspaltung erfolgt schon durch Luftfeuchtigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chlorid ohne zu schmelzen. Man muß also annehmen, daß die Aminogruppe in ihren basischen Eigenschaften durch die Belastung mit der Diphenyl-vinylengruppe sehr geschwächt ist. Diese Annahme wird ferner bekräftigt durch das Ausbleiben einer Reaktion mit Toluolsulfochlorid. Sehr schwach basische Amine, wie zum Beispiel das Diphenylamin, setzen sich bekanntlich auch nicht mit diesem Reagenz um. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich in glatter Reaktion ein Acetylkörper. Diese Verbindung ist recht beständig. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 161° C. Die Äthylenbindung ist noch erhalten, denn die Verbindung bildet in conc. H_2SO_4 ein Farbsalz (gelb). Alle diese Tatsachen beweisen, daß folgende Reaktionen stattgefunden haben:

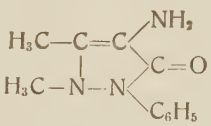


Im Diphenyläthylen-amin ist zum ersten Mal ein primäres Äthylenamin gefaßt worden, das an dem C-Atom, an welchem sich die Aminogruppe befindet, keinen Substituenten trägt. Anilin (I), Amino-antipyrin (II), Amino-dimethylcrotonsäureester (III) u. a. mehr sind zwar auch als primäre Äthylenamine aufzufassen, aber

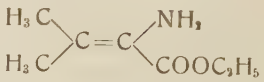
alle tragen an dem Amino-C-Atom keinen Wasserstoff, sondern einen Substituenten:



I



II



III

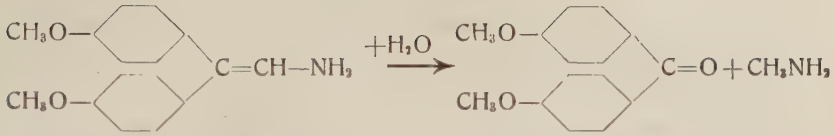
Bemerkenswert ist, daß der Diaryl-vinylenrest die Basizität der Aminogruppe noch stärker schwächt als eine Phenylgruppe.

Anisylphenyl- und Dianisyl-nitroäthylen verhalten sich gegenüber Natriumhydrosulfit genau wie Diphenylnitroäthylen. Die beiden resultierenden Amine sind jedoch weit unbeständiger als Diphenyl-amino-äthylen und lassen sich nicht umkristallisieren, obwohl sie schon im Rohzustand kristallin anfallen.

Interessant ist ihr Verhalten in Äther mit Salzsäure-Gas: Aus den ätherischen Lösungen der Rohamine fallen beim Einleiten von HCl zunächst amorphe, helle Niederschläge aus, die sich aber sehr bald unter Verharzung sehr dunkel färben, um nach längerem Einleiten wieder in Lösung zu gehen. Es entsteht so eine tief gefärbte braune bzw. rotbraune Lösung.

Es bilden sich also auch hier wohl zunächst Chlorhydrate der Amine. Im Falle des Anisylphenyl-amino-äthylens tritt hierbei nun weitgehende Zersetzung in verschiedenen Richtungen ein, denn es gelang nicht, aus dieser ätherischen Lösung irgendeine Verbindung zu isolieren.

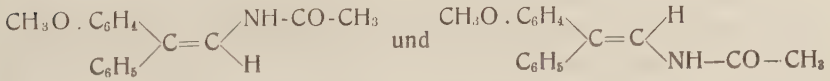
Anders beim Dianisyl-amino-äthylen: Schüttelt man die intensiv gefärbte ätherische Lösung mit Wasser, so wird sie sehr schnell schwach gelb. Es gelang nun, aus dieser Lösung Dianisylketon in verhältnismäßig guter Ausbeute zu gewinnen. Das Amin muß also in folgender Weise aufgespalten worden sein:



Über den Mechanismus dieser Reaktion lassen sich einstweilen nur Hypothesen aufstellen, die hier nicht erörtert werden sollen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß R. Anschütz und A. Hilbert [1]) bei der Reduktion des $\alpha\alpha$-Diphenyl-β-nitroäthanols mit Zinnchlorür und Salzsäure eine ähnliche Aufspaltung zu Benzophenon und Methylamin beobachteten.

Im Gegensatz zu den freien Aminen sind ihre Acetylderivate durchaus beständig. Die Acetylierung ist in wenigen Augenblicken beendet. Die Acetylamine sind gut umkristallisierbar; sie sind farblos und an der Luft und im Licht beständig.

Im Falle des Anisyl-phenyl-amino-äthylens führt die Acetylierung zu zwei Verbindungen gleicher Zusammensetzung, gleichen Aussehens, aber von verschiedenem Schmelzpunkt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse stimmen weitgehend überein (s. Versuchsteil). Beide Stoffe zeigen mit konz. Schwefelsäure orange Halochromie. Die eine Form schmilzt bei 191/92°, die andere bei 149/50° C. Vermutlich sind die beiden Stoffe Stereoisomere m Sinne der Formeln:



Das $\alpha\alpha$-Dianisyl-β-acetamino-äthylen ist eine beständige, in arblosen Nadeln kristallisierende Verbindung (Smp. 158° C). Die Halochromie ist auch in diesem Beispiel der des freien Äthylens außerordentlich ähnlich.

Infolge der großen Unbeständigkeit der freien Amine konn-

---

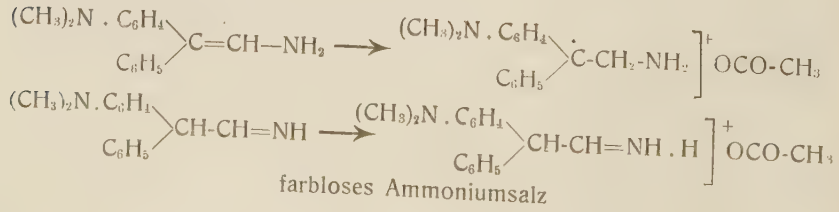
[1]) R. Anschütz und A. Hilbert. B. 57, 2 (1697).

ten einstweilen keine weiteren Reaktionen zu ihrer Charakterisierung ausgeführt werden.

Endlich gelang es aber noch, die Amine des Dimethylamino- und Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylens aus den entsprechenden Nitroderivaten zu gewinnen. Sie entstehen ebenfalls sehr leicht bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit. Die bisher in jedem Fall beobachtete intensiv gefärbte Zwischenstufe tritt bei diesen beiden Reduktionen nicht auf.

Das Rohprodukt der Reduktion von Dimethylaminodiphenylnitroäthylen bildet ein Gemisch von farblosen Kristallen und braunen, amorphen Massen. Die glänzenden Blättchen lassen sich wohl mit Äther von der Verunreinigung befreien, sie sind dann farblos und schmelzen bei 92° C, können aber nicht durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden. Man bekommt wohl, wenn man die schon mit Äther gereinigte Substanz in kaltem Aceton löst und mit Wasser versetzt, ein schön kristallines Produkt, der Schmelzpunkt (85—100° C) aber zeigt, daß die Kristalle uneinheitlicher sein müssen, als sie es vorher waren. Aus Analogie gründen (siehe Versuchsteil: beim Tetramethyldiaminodiphenylamino-äthylen, und weiter unten,) ist anzunehmen, daß wenigstens zum Teil eine Reaktion mit dem Lösungsmittel (Aceton) stattgefunden hat. (Kondensation?)

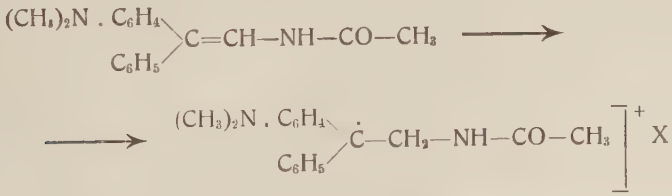
Daß das Reduktionsprodukt wirklich das Äthylenamin ist, ergibt sich aus seinem Verhalten in Eisessig: Die Verbindung löst sich darin orangerot. Eine solche Farbsalzbildung ist nur möglich beim Äthylenamin; das damit tautomere Aldimin müßte sich farblos lösen:



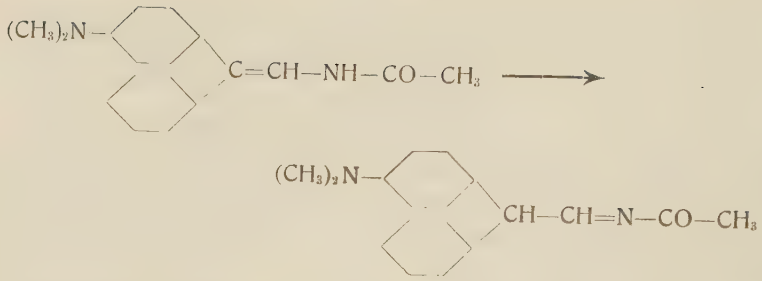
farbloses Ammoniumsalz

Recht glatt verläuft die Acetylierung; das Reaktionsprodukt ist beständig. Es bildet farblose Kristalle vom Smp. 159° C. Das Rohprodukt hält Lösungsmittel hartnäckig fest; es muß mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet werden, bis der konstante Schmelzpunkt erreicht ist. Die Verbindung ist identisch mit dem weiter vorn beschriebenen Produkt, daß bei der Reduktion des Nitroäthylens mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid erhalten wurde.

Im Gegensatz zum eben besprochenen freien Äthylenamin löst sich das acetylierte Produkt in Eisessig und stärkeren Säuren vollkommen farblos. Es kann also garnicht das Acetylaminoäthylen vorliegen, denn dieses müßte sich in Säuren farbig lösen:

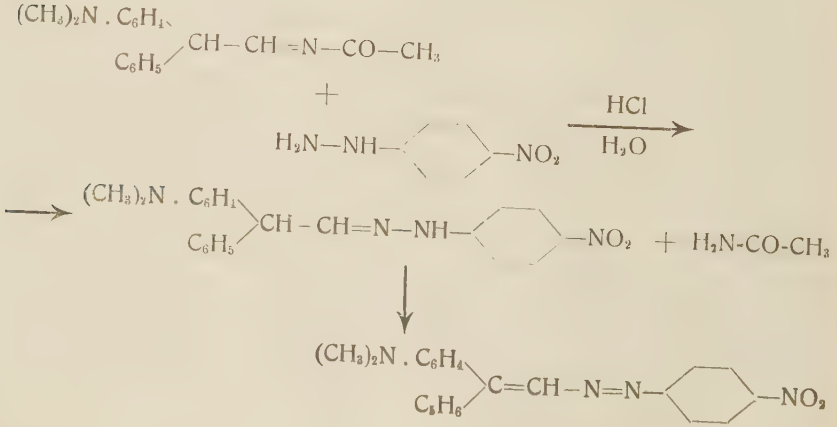


Nur bei vorsichtiger Oxydation in Eisessiglösung mit H_2O_2 oder Brom tritt intensive Orangefärbung ein. Diese Eigenschaften sprechen dafür, daß die Verbindung kein Äthylen-, sondern ein Äthanderivat ist. Das Acetylderivat des Dimethylaminodiphenylaminoäthans kann die Verbindung nicht sein, dagegen spricht die Analyse — der Mehrgehalt von 2 H würde deutlich in Erscheinung treten —, und die Tatsache, daß vom ungesättigten Amin ausgegangen wurde. Es bleiben nur noch zwei Möglichkeiten für das Verschwinden der Äthylenbindung bestehen: Entweder ist eine Dimerisierung eingetreten oder aber es hat eine tautomere H-Wanderung stattgefunden. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast beweist einwandfrei, daß keine Dimerisation eingetreten ist. Dem Acetylamino-äthylen tautomer ist das Acetyl-aldimin:



Eine derartige Umlagerung erscheint auch durchaus verständlich, da durch die Acetylgruppe der Wasserstoff der Aminogruppe beweglicher geworden ist.

Dieses acetylierte Diarylacetaldimin müßte aber zum Aldehyd verseifbar sein, oder etwa unter Bedingungen, bei denen Verseifung eintritt, wie der entsprechende Aldehyd reagieren. Mit Nitrophenylhydrazin zum Beispiel müßte sich das entsprechende Hydrazon bilden, das unter Umständen zum Äthylenazokörper dehydriert werden könnte, wie es ja beim Dianisylacetaldehyd bereits gezeigt wurde. Kocht man die aus Dimethylaminodiphenyl-aminoäthylen und Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung nicht zu lange mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin in Salzsäure-Alkohol-Wasser, so entsteht in verhältnismäßig guter Ausbeute der erwartete Azokörper:



Die entstehende Äthylen-azo-verbindung ist ebenfalls von B. Cyriax [1]) beschrieben worden. Die Identität konnte durch Mischschmelzpunkt bewiesen werden.

Die Reaktion zwischen dem Acetylderivat und p-Nitrophenylhydrazin muß schon sehr glatt und schnell verlaufen, denn das p-Nitrophenylazo-dimethylaminodiphenyl-äthylen wird, wie ein weiterer Versuch zeigte, beim längeren Kochen mit wässriger Säure zerstört. Es genügt bereits verdünnte Essigsäure hierfür.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß das Acetylierungsprodukt tatsächtlich das N-Acetylimid des Dimethylaminodiphenylacetaldehyds ist.

Völlig analog verhält sich das Reduktionsprodukt des Tetramethyldiaminodiphenyl-nitro-äthylens. Die Reduktion mit Natriumhydrosulfit führt in diesem Falle zu einem ebenso empfindlichen Körper, der sehr leicht verharzt. Die Reindarstellung bereitet auch hier Schwierigkeiten, doch gelang es, ein schön kristallisiertes Rohprodukt zu fassen. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt etwa bei 100° C. Die Lösungsfarbe in Eisessig ist intensiv violett. Die Verbindung enthält also noch die Äthylenbindung, ist also Äthylenamin.

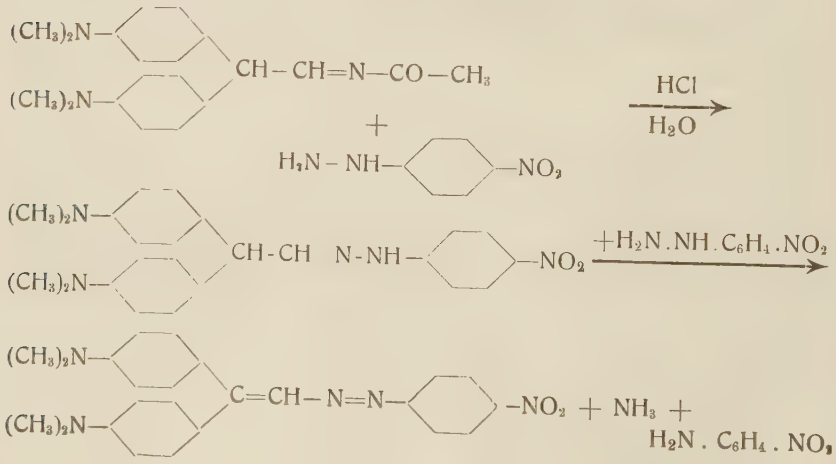
Läßt man Natriumhydrosulfit in Wasser und Aceton unter schärferen Bedingungen einwirken, also bei höherer Konzentration der Reduktionskomponenten und längerem Kochen, so erhält man ein nur aus Aceton umkristallisierbares Produkt, das wesentlich höher schmilzt (185—195° C) und auch, wenigstens im trockenen Zustand, auffallend beständig ist. Es gelang jedoch nicht, zu einem schärfer schmelzenden Produkt zu kommen. Die Analyse dieser Substanz macht eine Kondensation mit Aceton im Verhältnis 1:1 wahrscheinlich. Es sei noch erwähnt, daß sich die Substanz in Eisessig mit wenig intensiver Farbe löst, die Lösung aber beim längeren Durchleiten von Sauerstofff intensiv blau wird. Diese blaue Lösung wird bei Säurezusatz schön

[1]) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936.

rot und dann beim Erwärmen farblos. Die Verbindung wurde einstweilen nicht näher untersucht, da offensichtlich ein Abwandlungsprodukt des Amins und kein ursprüngliches Reduktionsprodukt vorliegt.

Die unter den gewöhnlichen Reduktionsbedingungen entstehende, bei 100° C schmelzende Verbindung, bildet in Essigsäureanhydrid wieder sehr leicht ein Acetylderivat, das recht beständig ist und bei 140° C schmilzt. Die schwach gelben Nadeln halten wiederum Lösungsmittel recht fest, was sich zunächst durch den unscharfen Schmelzpunkt anzeigt, der nach gutem Trocknen der Substanz um etwa 20° C ansteigt.

Die Verbindung ist identisch mit dem Stoff, der bei der Reduktion des Nitroäthylens mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid und Eisessig erhalten wurde. Auch hier liegt wieder ein acetyliertes Aldimin vor. Die Substanz löst sich in Eisessig und verdünnten Säuren farblos, die Eisessiglösung wird beim Erhitzen mit wenig Wasserstoffsuperoxyd oder nach Zugabe von sehr wenig Brom intensiv blau. Mit p-Nitrophenylhydrazin bildet sich unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben erwähnt wurden, in guter Ausbeute p-Nitrophenylazo-tetramethyldiaminodiphenyläthylen:



Der Azokörper konnte wieder durch Mischschmelzpunkt mit dem von Cyriax beschriebenen identifiziert werden.

Daß in diesem Falle der zur Bildung des Azokörpers notwendige Wasserstoffakzeptor das Nitrophenylhydrazin ist, zeigte ein einfacher Versuch, bei dem das Phenylhydrazin einmal in äquimolekularem Verhältnis angewandt wurde: Die Ausbeute an Azokörper war hierbei nur sehr gering.

Dinitro- und Trinitrophenylhydrazin reagieren nicht in der beschriebenen Weise mit den beiden N-Acetyl-aldiminen; dies steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Dianisylacetaldehyd.

Die Untersuchungen wurden noch ausgedehnt auf die Reduktion eines Azoäthylens, und zwar des p-Nitrophenylazodianisyläthylens. Die Verbindung wurde von B. Cyriax [1]) dargestellt, durch Kupplung von Dianisyläthylen mit einer äquimolekularen Menge von p-Nitrophenyl-antidiazotat in Eisessig. Ich konnte die Ausbeuten an Azokörper verbessern bei Anwendung der $1^1/_2$-fachen bis doppelten Menge Antidiazotat.

Der Azokörper kann in zwei verschiedenen Ausbildungsformen erhalten werden: Die schon von Cyriax beschriebenen dunkelroten, gedrungenen Kristalle erhält man aus Benzol, Aceton usw. Eine wesentlich hellere, hellrote, nadelige Form entsteht beim Ausscheiden des Azokörpers aus Pyridin mit Wasser.

p-Nitrophenylazo-dianisyl-äthylen wurde bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Zinnchlorür-Salzsäure in Eisessig und in Alkohol-Eisessig und von Zinkstaub in Eisessig, Eisessig-Alkohol und Eisessig-Essigsäureanhydrid ausgesetzt. Alle diese Versuche führten zu keinen greifbaren Ergebnissen. Aus den Reaktionsgemischen konnten lediglich Phenylendiamin und seine Salze isoliert werden.

Bei näherer Untersuchung der Gründe für das Versagen all

[1]) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936

dieser Versuche wurde erkannt, daß das Azoäthylen in Gegenwart von Säure bei erhöhter Temperatur eine eigenartige Umlagerung erfährt. Es bildet sich ein Stoff gleicher Summenformel, aber mit ganz anderen Eigenschaften: Gelbe Nadeln, die bei längerer Einwirkung von Licht an der Oberfläche grünblau werden. Smp. 205° C. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick orange, dann tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Im Gegensatz zum Nitrophenylazo-dianisyläthylen kuppelt sein Umwandlungsprodukt sehr glatt mit diazotiertem p-Nitranilin. Der entstehende Azokörper bildet schöne schwarze Kriställchen vom Smp. 236° C. Die Lösungsfarbe in Pyridin ist tiefrot; mit konz. Schwefelsäure tritt intensiv violette Halochromie auf, die jedoch bald mißfarben wird. Die Analyse zeigt, daß ein Nitrophenylazo-rest in das Molekül eingetreten ist. Es liegt somit ein Isomeres zum bisher noch unbekannten Bis-nitrophenylazo-dianisyläthylen vor.

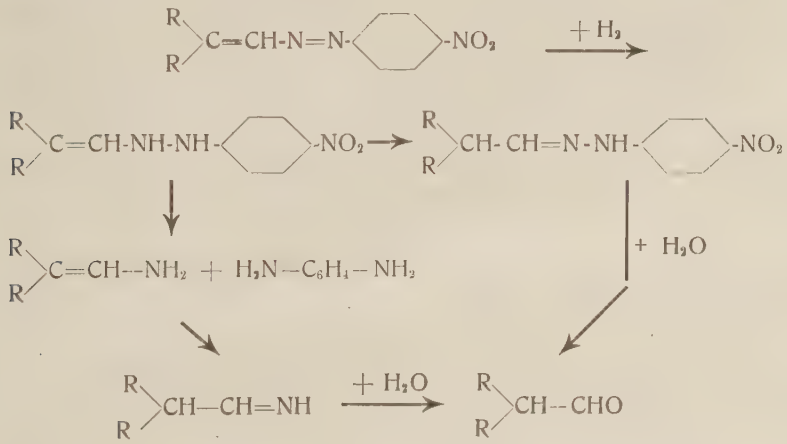
Bei der Einwirkung starker Säuren spaltet das Umlagerungsprodukt p-Nitranilin ab. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure entsteht neben Phenylendiamin eine farblose, kristalline Verbindung vom Smp. 240° C. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß in dem Umlagerungsprodukt der p-Nitrophenylaminorest: $O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}$ noch unverändert erhalten sein muß. Die eingehende Konstitutionsermittlung des Umlagerungsproduktes und der bei der Reduktion daraus entstehenden Verbindung wurde einstweilen nicht durchgeführt, weil dies vom eigentlichen Gegenstand der Untersuchung zu weit abgelenkt hätte.

Es gelang nun aber, nachdem die Umwandlungsreaktion und die Voraussetzungen ihres Eintretens erkannt waren, bei entsprechend abgeänderten Bedingungen zu einem Reduktionsprodukt des unveränderten Azokörpers zu kommen.

Es kommt nur darauf an, daß die Reduktion unter Bedingungen durchgeführt wird, die nicht zugleich die Umwandlung begünstigen: Also entweder bei Abwesenheit von Säure, oder

bei möglichst tiefer Temperatur; oder aber, da die Umwandlung nur langsam verläuft, mit Reduktionsmitteln, die wesentlich schneller wirken: Gibt man zu der acetonischen Lösung des Azokörpers bei Zimmertemperatur Zinnchlorür-Salzsäure-Gemisch, so wird der Azokörper augenblicklich reduziert. Die rote, nach Zusatz des HCl-haltigen Zinnchlorürs zunächst tief violette Lösung wird dabei farblos. Bei der Aufarbeitung wurde nun reichlich Dianisylacetaldehyd gefaßt.

Es sei dahingestellt, ob die Bildung des Dianisylacetaldehyds aus dem tautomeren der Hydrazostufe, dem Nitrophenylhydrazon des Aldehyds, oder aus dem tautomeren des Äthylenamins, dem Aldimin erfolgte:



Die Reduktion des Azokörpers lieferte also das gleiche Ergebnis wie die Reduktion des Nitrokörpers unter den gleichen Bedingungen.

In den Fällen, wo Azoäthylene leichter zugänglich sind als die Nitroäthylene, dürfte es sich also empfehlen, die Azokörper als Ausgangsmaterial anzuwenden.

Die Ausdehnung der Untersuchung auf andere Azo-Äthylene, insbesondere auf heterocyclische Äthylene, ferner das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Äthylenamine ist ins Auge gefaßt.

Zusammenfassung.

1. Die Verfahren zur Darstellung von Diaryl-nitro-äthylenen wurden ausgebaut und verbessert.
2. Aus sämtlichen Diaryl-nitro-äthylenen wurden bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit Diaryl-amino-äthylene erhalten. Diese stellen eine neue Klasse von Verdindungen dar.
3. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure liefert Diphenyl-nitro-äthylen Benzoin, Dianisyl-nitro-äthylen Dianisylacetaldehyd.
4. Dianisylacetaldehyd wird auch erhalten aus Nitrophenyl-azodianisyläthylen bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure

Versuchsteil.

Die Ausgangsmaterialien.

Äthylene.

Das Diphenyläthylen wurde nach Angaben von Coenen (Diss. Coenen, Bonn 1935) erhalten, ebenso Anisylphenyläthylen; Dianisyläthylen nach Wizinger und Corr (Diss. Corr, Bonn 1932; Diss. Coenen, Bonn 1935).

Dimethylaminodiphenyläthylen wurde aus Dimethylaminobenzophenon und Methylmagnesiumbromid gewonnen (Diss. Cyriax, Bonn 1936). Die Ausbeuten bei der Bereitung des Dimethylaminobenzophenons (nach Friedländer, Band I (45), DRP 41751) wurden gleichmäßiger, wenn man das Keton aus dem in Salzsäure gelösten rotbraunen Kondensationsgemisch mit Eisstücken und verdünnter Natronlauge ausscheidet, wobei sehr darauf zu achten ist, daß die Natronlauge nur so lange vorsichtig zugegeben werden darf, wie sich noch festes, kristallines Produkt abscheidet. Wenn schmierige Anteile ausfallen oder sogar Geruch nach Dimethylanilin auftritt, hat bereits eine Aufspaltung des Ketons eingesetzt, die die Ausbeuten stark herabdrückt.

Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wurde nach den Angaben von Coenen bereitet (Diss. Coenen, Bonn 1935).

Dianisyl- und Anisylphenylketon für einige Identifizierungs-Mischschmelzpunkte wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. Renckhoff zur Verfügung gestellt.

Tetranitromethan

(vgl. Friedländer, Bd. 10 (20), DRP 204 057).

Es wurde gewonnen nach einer Angabe von Bulich (Diss. Bulich, Bonn 1933). Die Ausbeuten konnten noch verbessert

werden, wenn man beim Eintropfen der Salpetersäure in das Essigsäureanhydrid unter Kühlung darauf achtet, daß die Temperatur nicht unter + 15° fällt. (Obere Temperaturgrenze ohne Ausbeuteeinbuße: + 45° C). So wurden die bei dieser Reaktion leicht auftretenden Verzögerungen vermieden. Es wurde anfangs wiederholt beobachtet, daß bei tief gekühlten Ansätzen nach ein bis zwei Tagen plötzlich eine äußerst heftige Reaktion einsetzte, wobei der Inhalt des Kolbens zum größten Teil herausspritzte. Bei den darauf bei höherer Temperatur vereinigten Mischungen konnte diese spät einsetzende Reaktion nie beobachtet werden.

Die Nitro-Äthylene.

αα-Diphenyl-β-nitro-äthylen.

A. In Anlehnung an R. Anschütz und Mitarbeiter.

(Ann. 233 (336) und B. 54, 2 (1854) 1921.)

1. Diphenyl-nitroäthanol: 18 g Diphenyläthylen ($^1/_{10}$ Mol) (größere Ansätze ergeben schlechtere Ausbeuten) werden in 100 ccm Eisessig gelöst; dazu gibt man ein Gemisch von 7,5 ccm Salpetersäure (D = 1,4; also etwa $^1/_9$ Mol) und 10 ccm Eisessig. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad überzeugt man sich zunächst durch eine Probe, ob das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Öl kristallin erstarrt. Ist das der Fall, so wird der ganze Ansatz in etwa 3—400 ccm Wasser gegossen. Ein Teil der Reaktionsprodukte scheidet sich zunächst als Öl ab, der Rest nach ein bis zwei Stunden aus der milchigen Lösung in Form farbloser Kristallnädelchen. Nachdem auch das Öl kristallin erstarrt ist, wird abfiltriert und in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert in der Hauptsache der von Anschütz beschriebene αα-Diphenyl-β-nitroäthylalkohol $(C_6H_5)_2 . CHOH—CH_2 . NO_2$ aus. Smp. 106—108° C. Ausbeute: 12,5 g.

Aus der Mutterlauge wird durch Einengen noch reichlich kristallines Produkt gewonnen; auch die zuletzt sich abscheiden-

den, mit Öl gemischten Anteile, können, auf Ton vom anhaftenden Öl befreit, noch weiter verarbeitet werden.

2. Diphenyl-nitroäthylen: Die vereinigten Anteile des oben dargestellten Nitroalkohols werden nun in wenig Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Überschuß von Acetylchlorid versetzt und mindestens 20 Stunden am Rückfluß gekocht. (Die Wasserabspaltung mit Acetylchlorid allein — nach Anschütz — war auch nach 24-stündigem Kochen noch nicht beendet). Nach dem Abkühlen wird bei möglichst tiefer Temperatur mit Wasser versetzt. Der sich abscheidende Nitrokörper ist meist sofort kristallin und braucht nur einmal aus genügend Alkohol umkristallisiert zu werden. In den Mutterlaugen befindet sich dann noch regelmäßig ein anderer Körper (nicht umgesetzter Nitroäthylalkohol?), dessen Abscheidung durch Anwendung von hinreichend Alkohol verhindert werden muß.

Gelbe, spießige Kristalle, die oft in 4—5 cm langen Individuen erhalten werden. Smp. 91° C (nach Anschütz 89° C). Ausbeute: 8—9 g. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Äthanol und Äther, leicht löslich in Aceton, Pyridin und Benzol. In konz. H_2SO_4 löst sich das Nitroäthylen gelb-orange.

Ein Versuch, die Wasserabspaltung aus dem Nitroalkohol, analog der Wasserabspaltung aus dem $\alpha\alpha$-Diphenyl-äthanol zu Diphenyläthylen mit HCl-Gas in ätherischer Lösung vorzunehmen verlief negativ.

B. Weitere Versuche zur Darstellung von Diphenylnitroäthylen.

I. Kondensationsversuche von Benzophenondichlorid mit Nitromethan.

1. In Alkohol wurde $^1/_{100}$ Mol Benzophenondichlorid mit etwas mehr als $^2/_{100}$ Mol Nitromethannatrium (aus Nitromethan und Natriummethylat in Äther) erwärmt. Neben geringen Mengen eines unlöslichen Zersetzungsproduktes von Nitromethannatrium

wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels fast schmelzpunktreines Benzophenon erhalten.

2. Zu einer benzolischen Aufschlämmung des Natriumsalzes wurde das Ketodichlorid zugegeben und 10 Minuten erhitzt. Es trat keine Reaktion ein. Beide Ausgangsstoffe wurden zurück erhalten.

3. Derselbe Versuch wurde wiederholt, jedoch 6 Stunden gekocht. Auch hier war keine Reaktion beider Komponenten zu beobachten.

4. Die Komponenten wurden in Nitromethan mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Kochsalz und das Zersetzungsprodukt des Nitromethannatrium hatten sich ausgeschieden. Aus der Lösung konnte nach Einengen und Destillation im Vakuum nur Benzophenon erhalten werden.

5. Beide Komponenten wurden vorsichtig ohne Lösungsmittel auf dem zunächst kalten Wasserbad erwärmt. Schon vor dem Sieden des Wasserbades explodierte der Ansatz aufs Heftigste.

6. Benzophenondichlorid wurde in einem reichlichen Überschuß von Nitromethan 30 Stunden erhitzt. Auch hier trat keine Kondensation ein.

II. Nitrierungsversuch von Diphenyläthylen mit Benzoylnitrat.

1. Benzoylnitrat: (B. 39 [3798]). In 14 g ($^1/_{10}$ Mol) Benzoylchlorid wurden 20 g feinst pulverisiertes Silbernitrat unter guter Kühlung in Eis-Kochsalzmischung eingegeben. Die Entwicklung nitroser Gase ließ sich nicht ganz vermeiden. Um besser vom Silberchlorid abfiltrieren zu können, wurde der Reaktionsbrei mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Es wurde direkt in eine Meßflasche filtriert, das Silberchlorid mit etwas Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und das Filtrat mit dem Lösungsmittel auf 80 ccm aufgefüllt.

2. Benzoylnitrat und Diphenyläthylen: 40 ccm (also im Höchstfall $^1/_{20}$ Mol Benzoylnitrat) dieser Lösung wurde mit einer Lösung von 12 g ($^1/_{15}$ Mol) Diphenyläthylen in Tetra-

chlorkohlenstoff zusammengegeben und ca. eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde schwach gelb. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft, zuletzt im Vakuum und der Rückstand mit reichlich Soda versetzt. Dann wurde Wasser hinzugefügt und das Ganze mit Äther kräftig ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde dreimal mit Sodalösung ausgewaschen. Zum Schluß wurde über $CaCl_2$ getrocknet, eingedampft, zuletzt im Vakuum, und 24 Stunden beiseite gestellt. Es schieden sich farblose Kristalle aus dem Öl ab. Nach dem Verdünnen mit einem Teil Äther wurde abfiltriert und mit sehr wenig Äther nachgespült. Farblose Kristalle. Smp. 149—51° C.

Die Ausbeute an dieser Substanz, bezogen auf die angewandte Äthylenmenge war gering, doch ist zu berücksichtigen, daß der Gehalt der Benzoylnitratlösung sehr wahrscheinlich wesentlich geringer als angenommen war. (Die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Silbernitrat führt sehr leicht zu anderen Produkten, zum Beispiel Benzoesäureanhydrid und Stickoxyden). So enthält die Mutterlauge neben viel Benzophenon vor allem nicht umgesetztes Äthylen.

Das erhaltene Produkt vom Smp. 149—51° C konnte, zweimal aus Ligroin umkristallisiert, rein erhalten werden. Smp. 156,5°C. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Pyridin, mäßig löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4 ist sie farblos löslich. Die Analyse ergibt ein Atomverhältnis C : H : O = 7 : 6 : 1.

22,91 mg Sbst. 66,56 mg CO_2 11,59 mg H_2O
Gefunden: 79,25% C, 5,66% H.

Nach E. P. Kohle und E. M. Nygaard (Anm. soc. 55 [310/14]) zeigt der $\alpha\alpha$-Diphenylglykol-α-benzoesäureester $C_{21}H_{18}O_3$ = $(C_7H_6O)_3$ dieselben Eigenschaften (Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt). Bei der Verseifung bildet sich neben Benzoesäure (alkalilöslich) das $\alpha\alpha$-Diphenylglykol (alkaliunlöslich) vom Smp. 121° C.

Verseifung: Das bei 156,5° C schmelzende Produkt wurde in einem Überschuß von ca. 10%iger methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser scheiden sich Kristallnädelchen ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und dann nochmals aus heißem Wasser, rein sind und scharf bei 121° C schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, gut löslich in heißem Wasser und Äther, leicht löslich in Benzol, Methanol, Aceton und Pyridin. Die Substanz vom Smp. 156,5° C ist also $\alpha\alpha$-Diphenylglykol-α-benzoesäureester.

C. Abbau des Nitro-diphenyläthylens durch Oxydation.

1,2 g Nitroverbindung werden in kaltem Eisessig gelöst und dazu 2,0 g fein zerriebenes CrO_3 gegeben. Beim Durchschütteln erwärmt sich das Reaktionsgemisch bald. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 170—180° C (14 mm) geht der größte Anteil über und erstarrt in der Vorlage. Smp. 49° C. Der Mischschmelzpunkt mit Benzophenon zeigt keine Depression.

Zur Identifizierung wurde noch das Dinitrophenylhydrazon dargestellt, das ebenfalls in Eigenschaften und Schmelzpunkt dem des Benzophenons gleicht, auch hier zeigt der Mischschmelzpunkt keine Depression. Smp. 233° C.

α-Anisyl-α-phenyl-β-nitroäthylen.

A. Aus Anisylphenyläthylen und Salpetersäure.

Nach einer Reihe von Versuchen zeigte es sich, daß folgende Bedingungen zu den besten Ausbeuten führen:

8,0 g Äthylen (größere Ansätze verschlechtern die Ausbeute erheblich) in 100 ccm Eisessig werden kalt mit einem Gemisch von 3,0 ccm Salpetersäure (D = 1,4) und 10 ccm Eisessig ver-

setzt und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird in viel Wasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, abgetrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Auf dem Wasserbad wird das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Es werden einige Impfkriställchen (von eine früheren Darstellung herrührend) zugesetzt und 12 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit ist das Präparat auskristallisiert (3,5 g). Es wird abfiltriert und einmal aus Äthanol umkristallisiert.

Smp. 103,5° C. Ausbeute an Reinprodukt: 2,8 g (ca. 30%). Gelbe, nadelförmige Kristalle. Sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin und Benzol, leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, mäßig löslich in Äther, wenig löslich in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4: orange-rote Halochromie.

Aus den vereinigten Mutterlaugen können nur geringe Mengen unreines Produkt isoliert werden.

21,55 mg Sbst. 55,71 mg CO_2 10,31 mg H_2O
26,85 mg Sbst. 1,52 ccm N; $t = 20°$ C, $p = 756$ mm
$C_{15}H_{13}O_3N$ Berechnet: 70,6% C, 5,1% H, 5,49% N.
Gefunden: 70,5% C, 5,25% H, 5,24% N.

B. Aus Anisylphenyläthylen und Tetranitromethan.

Nach einer Reihe von Vorversuchen wurden nach folgender Vorschrift die günstigsten Ergebnisse erzielt:

Zu der eisgekühlten Lösung von 4,2 g Äthylen in einem Gemisch von 2 ccm Pyridin und 20 ccm Aceton gibt man ein ebenfalls eisgekühltes Gemisch von 3,8 g Tetranitromethan und 10 ccm Aceton. Dann wird bei Zimmertemperatur ca. 12 Stunden stehen gelassen. Sodann versetzt man mit verdünnter Kalilauge und viel Wasser, schüttelt mit Äther aus, trennt die ätherische Lösung ab, trocknet mit $CaCl_2$, dampft ein und nimmt den Rückstand mit wenig warmem Methanol auf. Schon ohne Zusatz von Impfkristallen kristallisiert das Nitroäthylen aus (3,0 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man

ein völlig reines Nitroäthylen vom Smp. 103,5° C. Ausbeute: 2,6 g (fast 50%).

αα-Dianisyl-β-nitroäthylen.

A. Aus Dianisyläthylen und Tetranitromethan.

Siehe J. Bulich, Dissertation, Bonn 1933.

B. Aus Dianisyläthylen und Salpetersäure.

Folgende Bedingungen führten zu den günstigsten Ergebnissen: In Portionen von je 5 g wird das Äthylen in 250-300 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst. Die Lösung wird rasch unterkühlt und mit einem Gemisch von 1,2 ccm rauchender Salpetersäure und 10 ccm Eisessig nach und nach versetzt, dabei wird gut umgeschüttelt. Dann wird der Eisessig möglichst rasch abdestilliert, bis auf einen Rückstand von etwa 50 ccm. Zu diesem Konzentrat gibt man reichlich Wasser und schüttelt kräftig aus. Das sich fast quantitativ an den Gefäßwandungen absetzende schmierige, braune Reaktionsprodukt wird, nachdem die überstehende Lösung abgegossen ist, in wenig heißem Aceton aufgenommen. Die aus mehreren Ansätzen vereinigten acetonischen Lösungen werden in einer flachen Kristallisierschale beiseite gestellt. Nach einigen Stunden kann man das ausgefallene kristalline Produkt abfiltrieren. Es wird gut mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Waschalkohol wird zu der acetonischen Mutterlauge gegeben; es scheidet sich abermals gelbes Nitroäthylen ab, das nach dem Abfiltrieren auch mit Methanol gewaschen wird.

Die vereinigten Kristallisationen werden zweimal aus siedendem Äthanol umkristallisiert. Smp. 119,5° C. Ausbeute 2 g reines Produkt pro 5 g Äthylen.

Analyse (Dr. Renckhoff):

$C_{16}H_{15}O_4N$ Berechnet: 67,1% C, 5,27% H
Gefunden: 66,9% C, 5,26% H.

Gelbe Kristalle. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, gut löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, mäßig löslich in Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4 violette Halochromie.

αα-Dimethylaminodiphenyl-β-nitro-äthylen.

Aus Dimethylaminodiphenyläthylen und Tetranitromethan.

Zu der eisgekühlten Lösung von 4 g Äthylen in 4 ccm Pyridin und 75 ccm Aceton gibt man langsam unter kräftigem Umschütteln ein Gemisch von 2,8 g Tetranitromethan und 20 ccm Aceton. Nach einigen Minuten (die zunächst schmutzig braune Lösung wird rot) gibt man etwas methylalkoholisches Alkali hinzu, wobei sich die Farbe etwas aufhellt. Dann wirft man einige Eisstücke in die Lösung, versetzt mit 100—200 ccm Wasser und läßt zwei Stunden stehen. Ein Teil des Produktes scheidet sich zunächst als Harz ab, sehr bald, vor allem durch Reiben mit einem Glasstab, erstarrt es kristallin; auch aus der Lösung fällt dann noch reichlich kristallines Produkt aus. Nach dem Abfiltrieren wird aus möglichst wenig siedendem Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g. Smp. 122/23° C.

Die hellroten Kristalle sind leicht löslich in Pyridin, Benzol und Aceton, gut löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Lösungsfarbe: orangegelb bis orangerot. Die orangerote Eisessiglösung bzw. Pyridinlösung wird auf Wasserzusatz rot. Lösung in konz. H_2SO_4: orange.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äthanol umkristallisiert:

21,13 mg Sbst. 55,55 mg CO_2 11,85 mg H_2O
19,45 mg Sbst. 1,81 ccm N t = 21° C, p = 751 mm

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Berechnet: 71,6% C, 5,97% H, 10,45% N
Gefunden: 71,7% C, 6,07% H, 10,68% N.

$\alpha\alpha$-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-nitro-äthylen.

Aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Tetranitromethan. (siehe auch J. Bulich, Diss. Bonn 1933).

In Ansätzen von je 2 g wird das Äthylen in je 50 ccm Aceton gelöst. Die Lösung wird mit Eis möglichst tief gekühlt, jedoch darf es nicht zum Auskristallisieren des Äthylens kommen. Man gießt unter steter Kühlung dann nicht zu schnell eine Lösung von 1,2 g Tetranitromethan in 10 ccm Aceton hinzu. Das Gemisch wird sofort intensiv dunkelgrün. Nach wenigen Augenblicken wird mit alkoholischem Alkali versetzt, bis die Farbe der Lösung nach rot umschlägt, und anschließend sofort in 100 ccm Wasser gegossen. Die zunächst trübe Lösung scheidet bald rote Kristalle aus, die nach ein- bis zweistündigem Stehen abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton und aus Äthanol ist der Nitrokörper genügend rein. Die Ausbeuten sind nach dieser einfachen Methode recht zufriedenstellend: ca. 90% an Rohprodukt, jedoch ist das Umkristallisieren recht verlustreich.

Rote Kristalle, Smp. 181° (Bulich gibt an: 144° C!). Gut löslich in Benzol, Eisessig, Aceton und Pyridin, mäßig löslich in Äthanol, Methanol und Äther und unlöslich in Wasser. Lösungsfarbe: rot bis orangerot. In konz. H_2SO_4 löst sich der rote Nitrokörper mit schwach braungelber Farbe. Das Rohprodukt wird allerdings meist von einer Verunreinigung begleitet, die sich in H_2SO_4 intensiv violett löst (Dinitrokörper?).

Analyse: 20,15 mg Sbst. 51,32 mg CO_2 12,20 mg H_2O
19,54 mg Sbst. 2,36 ccm N, $t = 21°$ C, $p = 751$ mm
$C_{18}H_{21}O_2N_3$ Berechnet: 69,45% C, 6,75% H, 13,50% N
Gefunden: 69,46% C, 6,77% H, 13,80% N.

Reduktionsversuche.

αα-Diphenyl-β-nitro-äthylen.

I. Reduktion mit Zinnchlorür.

Molverhältnis 1 : 2,75: Zu einer Eisessiglösung von 4 g Nitroäthylen wurden bei 0°C 11,0 g Zinnchlorür ($SnCl_2 . 2 H_2O$) in wenig Eisessig und Wasser gelöst, zugegeben und das Ganze langsam erwärmt. Schließlich wird noch etwa 5—10 Minuten zum Sieden erhitzt. Sodann versetzt man mit 5—10 ccm Salzsäure und gießt in Wasser. Es scheidet sich ein kristallines Produkt ab. Ausbeute: 2,2 g. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol: Smp. 134° C. Nach einer weiteren Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel, Smp. 135°, ist die Substanz so weit rein, daß der Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren konstant bleibt.

Der Mischschmelzpunkt mit Benzoin (angewandtes Produkt: Smp. 134,5° C) zeigt keine Depression.

Molverhältnis 1 : 4: Ein Reduktionsversuch mit Zinnchlorür im Molverhältnis 1 : 4 ergab etwas bessere Ausbeuten (2,8 g), zeigte aber sonst keine Besonderheiten.

Zur Identifizierung: 0,5 g Reduktionsprodukt (einmal umkrist.) wird in Äthanol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Dinitrophenylhydrazin und etwas Salzsäure versetzt und zwei Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die sich bald abscheidenden Kristalle zeigen den Smp. 239° C (unscharf). Nach kurzem Digerieren mit siedendem Benzol ist der Smp. 239° C (scharf). Das Hydrazon ist schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter löslich in Aceton, mäßig löslich in Eisessig, dagegen sehr leicht löslich in Pyridin; aus letzterem kann es mit Wasser kristallin zur Abscheidung gebracht werden. Das Dinitrophenylhydrazon des Benzoins zeigt dieselben Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse. Der Mischschmelzpunkt der mit Benzol digerierten Produkte zeigt keine Depression.

II. Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Eine Lösung von 2 g Nitrokörper in 10 ccm Aceton wird in der Kälte mit 5 g Natriumhydrosulfit in 10 ccm Wasser versetzt. Zunächst bilden sich zwei Schichten. Es wird darum kräftig geschüttelt und in kleinen Anteilen Wasser zugegeben, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Die ursprünglich gelbe Lösung wird hierbei vorübergehend braunrot und schließlich farblos; dabei tritt starke Erwärmung ein. Sobald die Lösung farblos ist, wird durch Hinzufügen einiger Eisstückchen gekühlt. Es scheidet sich sehr bald ein schön kristallines Produkt ab. Aus der wäßrigen Mutterlauge setzt sich beim Kochen mit Salzsäure ein Öl ab, das noch nicht weiter untersucht wurde. Das kristalline Produkt (etwa 1,2 g) ist umkristallisierbar aus Äthanol, Aceton, Ligroin und Pyridin mit Wasser. Das Umkristallisieren ist immer verlustreich infolge von Zersetzungsreaktionen. Aus den Mutterlaugen kann beim Verdünnen mit Wasser oder beim Einengen nur ein unreines braunes Öl erhalten werden.

Nach einmaliger Umkristallisation ist die Substanz rein. Farblose Blättchen. Smp. 127° C unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, Äthanol, Aceton und Pyridin, mäßig löslich in Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4: gelbe Lösung.

Analyse: 21,82 mg Sbst. 68,46 mg CO_2 12,66 mg H_2O,
26,49 mg Sbst. 1,62 ccm N, $t = 20^0$ C, $p = 769$ mm
$C_{14}H_{13}N$ Berechnet: 86,17% C, 6,65% H, 7,18% N
Gefunden: 85,5% C, 6,49% H, 7,12% N.

Die Substanz ist sehr wenig beständig; nach zwei Tagen hatte sie sich in geschlossenem Gefäß schmutzig braun gefärbt und war stark verharzt.

Chlorhydrat: In eine gesättigte, trockene, ätherische Lösung des Amins wird ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Der anfänglich fein verteilt ausfallende Niederschlag flockt bald aus. Nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen mit trockenem Äther erhält man ein weißes Pulver.

An der Luft ist das Chlorid sehr unbeständig. Bereits durch die Luftfeuchtigkeit erfolgt schon Abspaltung von Salzsäure. Mit Wasser tritt augenblicklich Zersetzung ein. Das freie Amin ist demnach in Salzsäure kaum löslich. Jedenfalls zersetzt sich die Substanz beim längeren Kochen in wäßriger Salzsäure.

Acetylierung: Das Amin wird in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wird etwa das vierfache Volumen Wasser zugegeben. Das Acetylderivat scheidet sich im ersten Augenblick als Öl ab, wird aber sehr bald kristallin. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: Smp. 161,5° C. Farblose Nadeln, leicht löslich in siedendem Äthanol, Eisessig, siedendem Benzol und siedendem Aceton, mäßig löslich in kaltem Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Pyridin. Halochromie in konz. H_2SO_4: schwach gelb.

Analyse:	22,04 mg Sbst.	64,99 mg CO_2 12,66 mg H_2O
	30,48 mg Sbst.	1,59 ccm N, t = 24° C, p = 743 mm
$C_{16}H_{15}ON$	Berechnet:	81,00% C, 6,33% H, 5,90% N
	Gefunden:	80,6% C, 6,44% H, 5,85% N.

Reaktion mit Toluolsulfochlorid: 0,5 g Amin und 1,0 g Toluolsulfochlorid wurden gemeinsam im Mörser verrieben und dann 15 ccm einer 15%igen wäßrigen Kalilauge hinzu gegeben. Das Ganze wird tüchtig durcheinander gerieben und eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und eine viertel Stunde bei etwa 50° C geschüttelt. Endlich wurde zur Zerstörung des Toluolsulfochlorides kurz zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde filtriert. Der reichliche, hellgelbe Rückstand konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden. Farblose Blättchen. Smp. 126—127° C unter Zersetzung. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt Diphenyl-amino-äthylen zeigt keine Depression.

Das alkalische Filtrat wurde abgekühlt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Dabei trübte sich die Lösung etwas. Es

können sich also höchstens Spuren des Toluolsulfamids gebildet haben.

α-Anisyl-α-phenyl-β-nitro-äthylen.

Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Zu einer Lösung von 4 g Nitroäthylen in 50 ccm Aceton wird bei Zimmertemperatur eine Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 40 ccm Wasser zugegeben und das Ganze gut geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich dabei erheblich. Unter weiterem, kräftigem Schütteln werden noch etwa 30 ccm Wasser zugegeben. Die zunächst entstandene schmutzigbraune Färbung verschwindet, und die Lösung wird schwach gelb bis farblos. Dann wird in ca. 300 ccm Wasser gegossen. Aus der milchigen Suspension scheidet sich nach einiger Zeit ein kristallines Produkt ab (2,4 g). Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und Pyridin, mäßig löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. In Eisessig tritt beim Kochen Zersetzung ein. Alle Versuche, die Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen fehl. Aus sämtlichen Lösungen konnten nur noch ölige Produkte zur Abscheidung gebracht werden. Die Lösungsfarbe des Rohproduktes in konz. H_2SO_4 ist orange-braun.

Versuch zur Darstellung des Chlorids.

Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die ätherische Lösung des Rohproduktes bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag, der sich sehr bald unter Dunkelfärbung teilweise löst, teilweise ein dunkelbraunes Harz bildet. Ein reines Produkt zu fassen, gelang nicht. Beim Aufarbeiten der ätherischen Lösung konnte nur ein gelbes Öl ohne eindeutige Eigenschaften erhalten werden.

Acetylierung des Rohproduktes.

Das im Exicator oberflächlich getrocknete Rohprodukt (beim längeren Stehenlassen zersetzt sich die Substanz zu einem braunen Harz) wird etwa 20 Minuten in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid gekocht. Dann wird mit Wasser zersetzt und anschließend durch weiteren Zusatz das Acetylderivat ausgefällt, welches bald kristallin wird. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man ein Produkt, dessen Schmelzpunkt von 150—170° C auf das Vorhandensein verschiedener Reaktionsprodukte hinweist. Aus der alkoholischen Mutterlauge fällt beim Verdünnen mit Wasser ein kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 140—145° C aus.

Durch oft wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Äthanol und Wasser konnten aus dem ursprünglichen Produkt zwei einigermaßen scharf schmelzende Körper isoliert werden: Substanz I vom Smp. 191/92° C und Substanz II vom Smp. 149/50° C.

Beide Produkte zeigen weitgehende Ähnlichkeit, ihre Halochromie in konz. H_2SO_4 ist orange, beide sind in Pyridin sehr leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich, in Äther wenig, in Ligroin schwer und in Wasser unlöslich. Nur in Äthanol ist II sehr leicht, I nur leicht löslich.

Analysen: I: 19,59 mg Sbst. 54,90 mg CO_2 11,04 mg H_2O
34,58 mg Sbst. 1,64 ccm N, t=22°C, p=761 mm
II: 21,33 mg Sbst. 59,67 mg CO_2 11,84 mg H_2O
30,19 mg Sbst. 1,73 ccm N, t=22° C, p=761 mm

$C_{17}H_{17}O_2N$ Berechnet: 76,41% C, 6,37% H, 5,24% N
Gefunden I: 76,17% C, 6,31% H, 5,5% N
II: 76,30% C, 6,21% H, 5,26% N.

αα-Dianisyl-β-nitro-äthylen.

I. Reduktion mit Zinnchlorür.

Man löst 2 g Nitroäthylen in 25 ccm Eisessig durch schwaches Erwärmen und kühlt in Eis gut ab. Dann versetzt man

unter weiterer Kühlung mit einer Lösung von 5,4 g Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$; = 3 Mol.) in 10 ccm Eisessig und etwas Wasser. Nach etwa einer Viertelstunde erhitzt man dann sehr langsam bis zum Sieden und kocht einige Minuten am Rückfluß. Nun wird nach kurzem Abkühlen 10—15 ccm Salzsäure zugegeben und schnell mit ca. 75 ccm Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen hat sich das Reaktionsprodukt in Form kleiner, farbloser Nadeln völlig abgeschieden. Man filtriert ab, kristallisiert aus etwa 70%igem Eisessig um, nachdem man bei dunkel gefärbten Ansätzen vorher mit Tierkohle aufgekocht hat. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren erhält man ein scharf schmelzendes, rein weißes Produkt. Smp. 107° C. Ausbeute: 0,5 g. (Die Ausbeute zu verbessern, gelang nicht.)

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin, leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig löslich in Äthanol, Ligroin und Äther und unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind farblos. In konz. H_2SO_4 löst sich der Körper rotbraun.

Analyse:	38,38 mg Sbst.	105,69 mg CO_2	21,06 mg H_2O
$C_{16}H_{16}O_3$	Berechnet:	75,00% C,	6,28% H
	Gefunden:	75,1% C,	6,14% H.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung. Mischschmelzpunkt mit Dianisylacetaldehyd (s. unten) zeigt keine Depression.

Dianisylacetaldehyd.

a) p-Bromanisol wurde erhalten aus p-Bromphenol durch Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließender Destillation im Vakuum bei 16 mm und 100° C.

b) Äthoxyessigester (Curtius, J. f. p. 95, II [168]). In ein siedend heißes Gemisch von 100 g absolutem Alkohol (über Calcium destilliert) und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure läßt man bei Rückflußkühlung 30 g Diazoessigester langsam eintropfen. Nachdem die stürmische Reaktion verklungen ist, wird noch zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Dann

wird die Schwefelsäure durch Kalk neutralisiert, anschließend der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der bei etwa 52° C (12 mm) übergehende Anteil ist genügend reiner Äthoxyessigester. (Ausbeute: 20 g = 69%).

c) Dianisylacetaldehyd (Bull. Soc. Ch. d. Fr. [4] 33, [1832]). In eine Lösung von p-Anisylmagnesiumbromid (aus 57 g p-Bromanisol und 7,2 g Magnesium) läßt man tropfenweise 13 g Äthoxyessigester, im gleichen Volumen Äther verdünnt, einlaufen. (3 Mol Grignardlösung auf 1 Mol Ester). Die heftige Reaktion kann durch Kühlen gemäßigt werden, es muß jedoch dabei gut geschüttelt werden. Es bilden sich zwei Schichten. Man erhitzt zwei Stunden auf dem Wasserbad, dann wird mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, zuletzt im schwachen Vakuum. Dann wird die ölige Substanz mit 100 g etwa 50%iger Ameisensäure 6 Stunden am Rückfluß zu leichtem Sieden erhitzt. Danach gießt man die Lösung in 1 Liter Wasser und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Diese ätherische Lösung wird mit verdünnter Lauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich auf dem Wasserbad so weit wie möglich eingedampft. Das ölige Produkt wird nach einiger Zeit kristallin.

Wesentlich ist die Anwendung von 50%iger Ameisensäure. Da die Vorschrift über die Konzentration der Ameisensäure nichts aussagt, wurde zunächst 100%ige Säure angewandt. Dieser Versuch führte jedoch zu keinem kristallinen Produkt. Erst nachdem die Verseifung mit etwa 50%iger Säure vorgenommen wurde, konnte ein kristallin erstarrendes Öl gewonnen werden, aus dem die fraktionierte Kristallisation (aus Alkohol) neben einer Reihe höher schmelzender Anteile auch ein Kristallisat vom Smp. 95-100°C lieferte. Dieser Anteil wurde aus verdünntem Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert. Es konnte so ein wenig Aldehyd isoliert werden, der schmelzpunktrein war und mit dem, nach der in der vorliegenden Arbeit besprochenen Darstellungsmethode gewonnenen Produkt identisch war.

Semicarbazon.

Das Semicarbazon, das sich nach mehrtägigem Stehen der Komponenten (das Semicarbazid wird vorher durch eine äquivalente Menge Kaliumacetat aus seinem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt) in Alkohol bildet, zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den Smp. 142° C.

Kondensation mit Nitrophenylhydrazinen.

1. Mit p-Nitrophenylhydrazin: 0,3 g Dianisylacetaldehyd, 0,3 g Mononitrophenylhydrazin und 1,0 g Natriumacetat werden in 10 ccm Eisessig und 5 ccm Methanol gelöst und eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach dem Abkühlen gibt man noch einmal etwas Wasser hinzu und stellt beiseite. Endlich gibt man nach 12 Stunden noch einmal etwa 10 ccm Wasser zu und läßt wieder 24 Stunden stehen. Dann wird abfiltriert und, nach gutem Trocknen im Exicator, umkristallisiert durch Auflösen in wenig Benzol und Fällen mit Methanol.

Dunkelrote, stark glänzende Kristalle, Smp. 172° C, identisch mit p-Nitrophenylazo-dianisyläthylen (s. weiter unten).

2. Mit Dinitrophenylhydrazin: Die äthylalkoholischen Lösungen von 0,5 g Aldehyd und 0,4 g Dinitrophenylhydrazin werden zusammen gegeben und nach Zugabe von 1 ccm konz. Salzsäure eine halbe Stunde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon sehr bald scheidet sich ein stark verfilztes Produkt ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man gelbe, verfilzte Nadeln. Smp. 224° C. Halochromie in konz. H_2SO_4: rotviolett. Ausbeute 0,4 g.

Die Substanz löst sich in Eisessig und Benzol gut mit gelber Farbe. In Pyridin ist sie leicht löslich (die Lösung vertieft sich bei Zusatz von etwas Wasser nach orangegelb), in Äthanol mäßig, in Äther sehr schwer und in Ligroin und Wasser unlöslich.

Analyse (Dr. Renckhoff):

(7,17 mg Sbst. 0,84 ccm N, t = 20° C, p = 771 mm)

$C_{22}H_{20}O_6N_4$ Berechnet: 60,6% C, 4,58% H, 12,8% N

Gefunden: 62,8% C, 4,41% H, 13,8% N.

3. Mit Trinitrophenylhydrazin: 0,5 g Aldehyd und 0,5 g Trinitrophenylhydrazin in genügend Alkohol gelöst, werden zusammen mit 5 Tropfen konz. Salzsäure 5 Minuten gekocht. Plötzlich kristallisiert aus der intensiv orangefarbigen Lösung das fast schwarz erscheinende, stark verfilzte Reaktionsprodukt aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man schwarzbraune, verfilzte Nadeln mit bronzenem Oberflächenglanz. Smp. 212,5° C. Ausbeute 0,8 g. Halochromie in konz. H_2SO_4: reinblau.

Gut löslich in Benzol und Eisessig, orangegelb. Schwer löslich in Äthanol, unlöslich in Ligroin, Wasser und Äther. Sehr leicht löslich in Pyridin (nach Zusatz von Wasser: Farbvertiefung nach orangerot).

Analyse (Dr. Renckhoff):

(32,09 mg Sust. 4,10 ccm N, t = 24° C, p = 755 mm)

$C_{22}H_{19}O_8N_5$ Berechnet: 54,9% C, 3,95% H, 14,55% N

Gefunden: 56,4% C, 3,78% H, 14,53% N.

II. Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

2 g Nitroäthylen werden bei Zimmertemperatur in wenig Aceton gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumhydrosulfit in 10 ccm Wasser solange geschüttelt, bis die Lösungsfarbe von hellgelb über braunrot nach fast farblos umgeschlagen ist. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch stark. Danach wird schnell viel Wasser zugegeben und einige Stunden beiseite gestellt. Es scheidet sich ein schwach gelbes, fast farbloses, kristallines Produkt ab, das nach dem Abfiltrieren bald verklebt. Die Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen gelang nicht.

Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther, Benzol und Pyridin, wenig löslich in Ligroin. In Eisessiglösung tritt rasch Zersetzung ein (Braunfärbung). Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist zunächst rotviolett, wird aber sehr bald schmutzig-braun. Rauchende Salzsäure löst wenig und ruft Zersetzung hervor (Braunfärbung).

Reaktion des Reduktionsproduktes mit HCl.

Das frisch bereitete Reduktionsprodukt wird in genügend Äther gelöst und die ätherische Lösung über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Filtrieren wird unter Kühlung ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Der sich anfangs bildende Niederschlag löst sich sehr bald unter Bildung tief gefärbter Produkte (braunrot bis braunschwarz) wieder auf. Nach Sättigung der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff hat sich alles wieder gelöst. Diese Lösung wird mit Wasser geschüttelt, wobei sie sich wieder aufhellt. Die letzten Reste Salzsäure werden mit Sodalösung ausgewaschen. Aus der nunmehr schwachbraunen Lösung erhält man nach Abdampfen des Äthers, mit dunkelbraunen, harzigen Stoffen verunreinigte Kristalle. Zur Reinigung wurde einmal in wenig Eisessig mit Tierkohle aufgekocht und mit etwas Wasser zur Abscheidung gebracht, anschließend einmal aus etwa 80%igem Eisessig und einmal aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle vom Smp. 144° C erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit Dianisylketon zeigt keine Depression.

Zur weiteren Identifizierung wurden noch die Dinitrophenylhydrazone von dem oben erhaltenen Produkt und dem Dianisylketon dargestellt. Die beiden Produkte zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung (Smp. 199/200° C).

Acetylierung des Reduktionsproduktes.

Das frisch bereitete Reduktionsprodukt von Nitrodianisyläthylen mit Natriumhydrosulfit wird nach oberflächlichem Trocknen im Vakuumexicator ¼ Stunde mit siedendem Essigsäureanhydrid

behandelt. Die Lösung wird durch intensiv gefärbte Nebenprodukte blau. Dann wird mit wenig Wasser zunächst zersetzt und mit viel Wasser das Acetylierungsprodukt ausgefällt. Das sofort kristallin anfallende Rohprodukt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert und ist dann bereits rein. Smp. 158° C.

Farblose Kristallnadeln, sehr leicht löslich in Pyridin, leicht löslich in Äthanol, Eisessig und Aceton, mäßig in Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Die Halochromie in konz. H_2SO_4 ist rot. Die Substanz wird durch Anblasen mit Bromdampf schwarzviolett.

Analyse: 24,84 mg Sbst. 66,51 mg CO_2 14,79 mg H_2O
40,00 mg Sbst. 1,74 ccm N, t = 24° C, p = 740 mm
$C_{18}H_{19}O_3N$ Berechnet: 72,75% C, 6,40% H, 4,72% N
Gefunden: 72,69% C, 6,60% H, 4,87% N.

αα-Dimethylaminodiphenyl-β-nitro-äthylen.

I. Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig-Essigsäureanhydrid.

Ein fein pulverisiertes und gut gemischtes Gemenge von 5 g Nitroäthylen und 10 g Zinkstaub wird unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm Eisessig eingetragen. Dann wird etwa eine halbe Stunde gut geschüttelt. Es ist zu empfehlen, noch etwas Zinkstaub nachzugeben. Die letzte Phase der Reduktion setzt nach einiger Zeit ziemlich plötzlich ein. Die schon ganz zu Anfang tief braunrot gewordene Lösung wird dabei vorübergehend rotviolett und verblaßt dann sehr schnell zu schwach braungelben Tönen. Es wird nun kurz aufgekocht und mit etwa 200 ccm Wasser versetzt. Dann wird abfiltriert, das Filtrat durch Hinzufügen von Eisstücken abgekühlt und unter gutem Umrühren mit Ammoniak alkalisch gemacht.

Es fällt ein amorphes, hellgelbes Produkt aus. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, im Exicator getrocknet und durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt, und zwar aus Methanol, Benzol und Ligroin, und schließlich wieder aus Methanol.

Schöne, farblose Nadeln. Smp. 158/59° C. Leicht löslich in Benzol, Äthanol, Aceton und Pyridin, mäßig löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4: farblos. Sehr leicht löslich in Salzsäure, fällt auf Zusatz von Ammoniak wieder aus. Mit H_2O_2 in Eisessig: braunrote Lösung, ebenso mit Bromdampf in Eisessig.

Analyse: 20,69 mg Sbst. 58,39 mg CO_2 13,01 mg H_2O
40,83 mg Sbst. 3,61 ccm N, $t = 22°$ C, $p = 768$ mm
($C_{18}H_{22}ON_2$ (Acetyl-äthylamin) Ber.: 76,59% C, 7,80% H, 9,94% N)
$C_{18}H_{20}ON_2$ (Acet.-äthylenamin) Ber.: 77,14% C, 7,14% H, 10,3% N
Gefunden: 76,93% C, 7,04% H, 10,3% N.

Molekulargewicht (nach Rast):
13,5 mg Sbst. 142,1 mg Ka. $\Delta t = 12,5°$ C
12,8 mg Sbst. 242,0 mg Ka. $\Delta t = 8,0°$ C.
$C_{18}H_{20}ON_2$ Berechnet: $M = 266$
Gefunden: $M = 320$
$M = 266$.

II. Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Eine Lösung von 2 g Nitroäthylen in 30 ccm Aceton wird unter kräftigem Umschütteln mit einer Lösung von 5 g Natriumhydrosulfit in 30 ccm Wasser versetzt. Unter starker Erwärmung wird die Lösung schwach gelb. Dann wird durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt. Es fällt dann sehr bald ein kristallines Produkt aus. Die zunächst farblosen, glänzenden Blättchen werden noch in der Lösung braun. (Zersetzung?) Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Exicator erhält man ein braungelbes, recht unreines Produkt. Es schmilzt recht unscharf bei etwa 85° C. Es gelang nicht, diese Substanz umzukristallisieren. Aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln konnten nur noch ölige Produkte zur Abscheidung gebracht werden.

Das Rohprodukt ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig Pyridin, gut löslich in Methanol und Äthanol, mäßig löslich in

Äther und unlöslich in Wasser. In Eisessig: intensiv rotviolett. (In konz. H_2SO_4: mehr oder weniger viollettstichig rot.)

Man erhält allerdings ein erheblich reineres Produkt, wenn man auf Ton mit wenig Äther auswäscht. Es hinterbleiben farblose Kristalle von Smp. 92° C (unter Zersetzung). Diese lösen sich in Eisessig im ersten Augenblick schwach grünstichig gelb. Die Farbe ändert sich jedoch sehr schnell über gelb, orange nach orangerot. Dieser Farbton bleibt dann bestehen. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verbindung fast farblos.

Das mit Äther gereinigte Produkt läßt sich aus kaltem Aceton mit Wasser kristallin zur Abscheidung bringen. Der Schmelzpunkt, sehr unscharf von 85—100° C, zeigt jedoch, daß die Substanz sich hierbei verändert hat. (Umsatz mit Aceton?)

Acetylierung des Rohproduktes: Das oben erhaltene Produkt wird höchstens 5 Minuten in Essigsäureanhydrid gekocht. Dann wird in Wasser und Eis gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es fällt ein hellgelbes Produkt aus. Nach einigen Stunden wird abfiltriert und einige Male aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Nadeln, Smp. 158° C, Mischschmelzpunkt mit dem aus dem vorhergehenden Versuch gewonnenen Produkt (Acetylderivat) keine Depression. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben.

Reaktion des Acetylderivates mit p-Nitrophenylhydrazin: Eine Reihe von Vorversuchen führte zu dem Ergebnis, daß bei längerem Kochen (2—6 Stunden) der Komponenten in Alkohol und verdünnter Salzsäure wohl die dem Azokörper eigenen Lösungsfarben auftraten, jedoch kein kristallisierter Azokörper isoliert werden konnte. Bei sehr langem Erhitzen wurde wohl ein kristallisiertes Produkt gefaßt, aber mit wesentlich tieferem Schmelzpunkt und ganz anderen Eigenschaften (nur wenig intensive Lösungsfarbe).

Nachdem durch Reagenzglasversuche gezeigt werden konnte, daß das nach den Vorschriften von Cyriax gewonnene Azoäthylen

bei längerem Kochen in salz- und essigsauren Lösungen (Äthanol) quantitativ zerstört wird, wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

Das bei 159° C schmelzende Acetylierungsprodukt (s. o.) wird mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin in Äthanol und wenig verdünnter Salzsäure etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde am Rückfluß gekocht. Schon nach sehr kurzer Zeit färbt sich die Lösung intensiv blau. Die Intensität nimmt im Verlauf der ersten halben Stunde noch zu, dann ändert sie sich kaum noch, man bricht daher mit Erwärmen ab. (Bei längerem Erhitzen wird dann die Lösungsfarbe unrein). Nach dem Zusatz von wäßriger Natriumacetatlösung fällt dann sehr bald ein dunkles kristallines Produkt aus. Dieses wird nach dem Abfiltrieren in kaltem Pyridin gelöst. Zur Wiederabscheidung gibt man soviel Wasser zu dieser Lösung bis die anfänglich tiefer werdende Lösungsfarbe eben wieder aufhellt. Nach einigen Stunden kann man den kristallinen Azokörper abfiltrieren. Lösungsfarben, Aussehen und Schmelzpunkt sind identisch mit dem von Cyriax beschriebenen Nitrophenylazo-dimethylaminodiphenyl-äthylen. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

αα-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-nitro-äthylen.

I. Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig-Essigsäureanhydrid.

In eine Lösung von 2 g Nitroäthylen in 25 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Eisessig trägt man bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln nach und nach etwa 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Nach einer halben Stunde wird unter weiterem kräftigem Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird schwach grün. (Dabei kann es vorkommen, daß vorübergehend eine intensive Violettfärbung auftritt). Endlich wird noch kurz zum Sieden erhitzt. Danach wird die Reaktionsflüssigkeit, unbeachtet des Niederschlags (unverbrauchtes Zink usw.),

in etwa 300 ccm Wasser gegossen. Nach einigem Stehen wird vom Zink abfiltriert und das Filtrat mit Eisstücken versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es fällt ein schwach gelbes Produkt aus. Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und getrocknet. Das zunächst nicht kristalline Produkt kann aus Methanol kristallin erhalten werden. Smp. 115° C. Es wird nacheinander je einmal aus Methanol, aus Benzol und Ligroin und wieder aus Methanol umkristallisiert. Schwach gelbe Nadeln, die unscharf bei 120° C schmelzen. Nach 24-stündigem Stehen im Vakuumexicator oder noch besser nach Trocknen in der Trockenpistole bei der Temperatur des siedenden Methanols ist der Smp. 140° C (scharf!)

Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Pyridin, gut löslich in Äthanol, Methanol und siedendem Ligroin, mäßig löslich in Äther und unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4: farblos. In Eisessig: farblos. Beim Erwärmen der Eisessiglösung mit H_2O_2 tritt intensive Blaufärbung ein.

Analyse: 36.80 mg Sbst. 4,08 ccm N, t = 18° C, p = 771 mm
$C_{20}H_{25}N_3O$ Berechnet: 13,00% N
Gefunden: 13,16% N.

Molekulargewicht (nach Rast): Berechnet: M = 323
13,5 mg Sbst. 190,7 mg Ka. $\Delta t = 8.0°$ C Gefunden: M = 350
13,2 mg Sbst. 134,0 mg Ka. $\Delta t = 11,5°$ C „ M = 340.

II. Reduktion mit Natriumhydrosulfit:

Eine Lösung von 2 g Nitroäthylen in 50 ccm Aceton wird bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 7 g Natriumhydrosulfit in 30 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit erfolgt die Farbaufhellung von rot nach schwach gelb. Dann wird die durch den Reduktionsvorgang heiß gewordene Lösung durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt. Dabei scheiden sich schwach gelbe Kristallblättchen aus. Zur quantitativen Abscheidung des Produktes wird zum Schluß etwa 50 ccm Wasser zugegeben. Nach einiger Zeit werden die inzwischen

dunkler gewordenen Kristalle schnell abfiltriert. (Die feuchten Kristalle färben sich an der Luft schnell dunkler).

Die Substanz durch Umkristallisieren aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln zu reinigen, gelang nicht. Die Rohkristalle schmelzen bei etwa 100° C (95—100° C).

Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Äthanol und Äther, unlöslich in Wasser. In Eisessig tief violett bis blaue Lösung.

Beim Arbeiten in konzentrierter Lösung und erhöhter Temperatur (Kochen am Rückflußkühler) entsteht ein wesentlich höher schmelzendes Produkt (Smp. 185—195° C), dessen Analysenergebnisse darauf hindeuten, daß eine Kondensation des Amins mit ein Mol Aceton stattgefunden hat. Es müssen also die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Acetylierung: Das Rohprodukt wird 10 Minuten mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt. Dann wird das Gemisch in Wasser aufgenommen (durch bisher nicht gefaßte Produkte intensiv blau gefärbt) und mit Ammoniak versetzt. Es fällt ein schwach blau gefärbtes Produkt aus. Es wurde nacheinander aus Methanol, Benzol + Ligroin und wieder aus Methanol umkristallisiert. Schwach gelbe Nadeln, Smp. unscharf bei 120° C. Nach 24 Stunden Trocknen im Vakuumexicator. Smp.: 139—140° C. Mischschmelzpunkt mit dem unter I gewonnenen Produkt: keine Depression.

Reaktion des Acetylderivates mit p-Nitrophenylhydrazin: Das acetylierte Produkt vom Smp. 140° C wird mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin in einem Gemisch von Äthanol und verdünnter Salzsäure etwa anderthalb Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird sehr bald intensiv dunkelblau. Sollten sich bereits Kristalle (des zunächst entstehenden Chlorides) abscheiden, so setzt man bis zur Wiederauflösung Äthanol zu. Endlich gibt man zu der Lösung konz. Natriumacetatlösung: die Farbe schlägt nach rotviolett um.

Sollte sich der Azokörper nicht direkt abscheiden, so versetzt man die warme Lösung mit Wasser, bis er sich abzuscheiden beginnt. Nach dem Abfiltrieren wird einmal aus wenig Xylol umkristallisiert. Smp.: 208° C (unscharf). Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Cyriax dargestellten Azokörper zeigt keine Depression. Die Löslichkeiten und Lösungsfarben sind ebenfalls dieselben.

Reduktionsverſuche an p-Nitrophenylazo-dianiſyl-äthylen.

β-Nitrophenylazo-αα-dianisyl-äthylen.

I. Darstellung nach der Vorschrift von Cyriax

(s. hierzu B. Cyriax, Diss. Bonn 1936, S. 53). 4,8 g Dianisyl-äthylen werden in 500 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst, dann wird die Lösung soweit wie möglich abgekühlt, ohne daß Dianisyl-äthylen sich wieder abscheidet, und nach und nach mit einer Lösung von 6,0 g Nitrophenylantidiazotat (1,5 Mol) in 60 ccm Eisessig versetzt. (Das letzte Drittel der Lösung erst nach etwa einer halben Stunde.) Die Lösung färbt sich dunkelrot und sehr bald beginnen sich glänzende Kristalle abzuscheiden. Nach 12-stündigem Stehen wird abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und einmal aus Pyridin oder Benzol umkristallisiert. Smp. 174° C; **Ausbeute: 3,5 g.**

Die hellrote Form des Azokörpers: Aus Benzol oder Aceton umkristallisiert, fällt der Azokörper in dunkelroten, stark glänzenden Kristallen von gedrungener Form (isometrische Tracht) an. Löst man ihn jedoch in Pyridin, versetzt dann mit Wasser (etwa 1 : 1), so scheidet sich dieselbe Substanz in hellroten, langen Nadeln ab, deren Glanz wesentlich schwächer

ist. Der Schmelzpunkt ist jedoch derselbe. Beim Mischschmelzpunkt keine Depression. Löst man diese hellrote Form wieder in siedendem Benzol, so scheidet sich beim Abkühlen nunmehr wieder die dunkelrote Form ab.

II. Isomerisierung des Azokörpers.

Wird die Eisessiglösung des Azokörpers zum Sieden erhitzt, so wird die anfänglich rote Lösung braunrot und schließlich braun. Nach einer Stunde läßt man abkühlen; dabei scheiden sich schmutzig gelbe Nadeln ab. Diese lassen sich aus Eisessig oder aus Chlorbenzol umkristallisieren.

Gelbe Kristalle; Smp. 205° C. Leicht löslich in Pyridin, Aceton, Chlorbenzol, mäßig löslich in Äthanol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. In Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte mäßig löslich. In konz. H_2SO_4 löst sich die Substanz im ersten Augenblick intensiv orange, die Lösung wird aber rasch dunkelbraun.

Die Analyse zeigt, daß die Verbindung mit Nitrophenylazo-dianisyl-äthylen isomer ist:

5,692 mg Sbst. 14,170 mg CO_2 2,58 mg H_2O

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ Berechnet: 67,8 % C, 4,94% H, 10,8% N

Gefunden: 67,88% C, 5,07% H, 11,1% N.

(Die N-Bestimmung wurde ausgeführt von Herrn Dr. Renckhoff.)

Aufspaltung mit Säure: Wird die Lösung der Substanz (in Eisessig, Aceton oder Alkohol) mit Salzsäure längere Zeit gekocht, so tritt Zersetzung unter Abspaltung von p-Nitranilin ein. Diese Aufspaltung ist bereits bei sehr langem Kochen in Eisessig in geringem Umfang wahrnehmbar. Andere Spaltungsprodukte konnten nicht in reiner Form gefaßt werden.

Kupplung: In Eisessiglösung tritt mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz (p-Nitrophenylantidiazotat in Eisessig gelöst) rasch und in guter Ausbeute Kupplung ein. Das Kupplungsprodukt scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit in schönen schwarzen

Kriställchen aus. Umkristallisieren aus Eisessig oder Pyridin und Wasser. In konz. H_2SO_4 violette Halochromie; die Lösung wird jedoch bald mißfarben.

Die Analyse zeigt, daß eine Nitrophenylazogruppe in das Molekül eingetreten ist, daß somit ein Isomeres des $\beta\beta$-Di-p-nitrophenylazo-$\alpha\alpha$-dianisyl-äthylens vorliegt:

25,23 mg Sbst. 3,50 ccm N, t = 26° C, p = 761 mm

$C_{28}H_{22}O_6N_6$ Berechnet: 15,6% N
Gefunden: 15,8% N.

Reduktion: Die Verbindung wird in Eisessig in der Siedehitze gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und mit einem guten Überschuß von Zinnchlorür, in rauchender Salzsäure gelöst, versetzt. Sodann wird kurz aufgekocht und sofort in viel Wasser gegossen. Eine farblose Substanz fällt aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig, Aceton oder Chlorbenzol umkristallisiert.

Blaßgelbe Kriställchen; Smp. 241° C. Leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in Chlorbenzol, Aceton, schwer löslich in Eisessig, Äthanol und Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4: orangefarbene Halochromie. Die Substanz zeigt intensiv blaue Fluoreszenz.

In der verdünnten Reduktionsflüssigkeit läßt sich p-Phenylendiamin nachweisen (Bildung von Lauthschem Violett mit H_2S und $FeCl_3$). Es hat also Abspaltung des Nitrophenylrestes und eines Stickstoffatoms stattgefunden. Die Analysenwerte deuten auf die Summenformel: $C_{15}H_{18}O_2N$, lassen aber keine klare Entscheidung zu:

22,29 mg Sbst. 61,22 mg CO_2 10,91 mg H_2O
40,40 mg Sbst. 2,26 ccm N, t = 30° C, p = 757 mm

$C_{15}H_{18}O_2N$ Berechnet: 75,00% C, 5,45% H, 5,9 % N
Gefunden: 74,91% C, 5,47% H, 6,25% N,

Eine Methoxylbestimmung ergab die Anwesenheit von zwei CH_3O— auf ein N.

Von einer eingehenden Untersuchung der Konstitution wurde Abstand genommen.

III. Reduktion des Azokörpers mit Zinnchlorür.

Nitrophenylazo-dianisyläthylen wird in der Hitze in Aceton gelöst und die Lösung gekühlt bis zur beginnenden Wiederausscheidung des Azokörpers. In diesem Augenblick wird rasch mit überschüssiger Zinnchlorür-Salzsäure versetzt. Die Lösung wird im ersten Augenblick tiefviolett (Bildung des Anlagerungsproduktes von HCl an den Azokörper). Dann aber setzt die Reduktion unter so starker Selbsterwärmung ein, daß das Gemisch zu sieden beginnt. Die Lösung hellt sich dabei schnell nach hellgelb auf. Nun wird reichlich Wasser zugegeben. Am anderen Tage hat sich reichlich ein kristalliner Körper in baumartig verästelten Aggregaten abgeschieden. Smp. 95° C.

Diese Substanz wird in Aceton und Wasser gelöst, mit etwas konzentrierter Salzsäure etwa 5 Minuten gekocht und wieder mit viel Wasser versetzt. Der nun ausfallende Körper wird aus 50%igem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Weiße Kristallnadeln; Smp. 105—106° C. Der Mischschmelzpunkt mit Dianisylacetaldehyd zeigt keine Depression.

LEBENSLAUF.

Am 31. Juli 1912 wurde ich, Wolfgang, Wilhelm Josten, evangelischer Konfession, als Sohn des verstorbenen Diplom-Ingenieurs und seiner Ehefrau Marie, geb. Sahlberg, in Müsen, Kreis Siegen, geboren.

Von 1922 bis 1932 besuchte ich die Oberrealschule zu Bremen, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Universität Bonn, und studierte seitdem Chemie. Im Dezember 1934 bestand ich hier in Bonn das erste und zu Anfang des Sommersemesters 1936 das zweite Verbandsexamen. Anschließend begann ich die vorliegende Dissertation, die ich zu Ende des Wintersemesters 1937/38 beendete. Im Wintersemester 1937/38 war ich Hilfsassistent im chemischen Praktikum für Mediziner.

Tag der mündl. Prüfung: 27. April 1938.